



Produção de combustível renovável de aviação através de processos hidrotérmicos utilizando óleo de mamona

Allan Coelho de Castro
Vinicius Agostinho de Andrade
Vinicius Lima Ferreira

Projeto Final de Curso

Orientador

Prof. Eduardo Falabella de Sousa Aguiar

Dezembro de 2019

Produção de combustível renovável de aviação através de processos hidrotérmicos utilizando óleo de mamona

ALLAN COELHO DE CASTRO

VINICIUS AGOSTINHO DE ANDRADE

VINICIUS LIMA FERREIRA

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães

Pedro Nothaft Romano

Orientado por:

Eduardo Falabella de Sousa Aguiar

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2019

CIP - Catalogação na Publicação

D355p De Castro, Allan Coelho
Produção de combustível renovável de aviação
através de processos hidrotérmicos utilizando óleo
de mamona / Allan Coelho De Castro. -- Rio de
Janeiro, 2019.
88 f.

Orientador: Eduardo Falabella de Sousa Aguiar.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2019.

1. Processos Hidrotérmicos. 2. Bioquerosene. 3.
Biocombustível de aviação. 4. Combustível renovável.
5. Óleo de mamona. I. Aguiar, Eduardo Falabella de
Sousa, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Produção de combustível renovável de aviação através de processos hidrotérmicos utilizando óleo de mamona

Allan Coelho de Castro

Vinicius Agostinho de Andrade

Vinicius Lima Ferreira

Dezembro, 2019

Orientador: Prof. Eduardo Falabella de Sousa Aguiar

O setor de aviação busca cada vez mais reduzir a emissão de dióxido de carbono para o meio ambiente. No intuito de atingir esse fim, um dos caminhos seria passar a utilizar o bioquerosene, que é menos poluente que o querosene convencional. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a produção de combustível renovável de aviação utilizando o óleo de mamona e o catalisador a base de liga Níquel-Raney. O óleo de mamona foi submetido a processos hidrotérmicos. Os experimentos foram realizados em condições diferentes de temperatura, tempo de residência e quantidade de catalisador com a finalidade de avaliar um padrão na produção de hidrocarbonetos. Para a realização dos experimentos, adicionou-se em um reator tubular água, óleo e catalisador. O reator é então adicionado em um forno com controlador de temperatura. A extração do produto é realizada com diclorometano, seguida de uma separação em coluna com sílica. A análise do produto é feita através de uma cromatografia gasosa com espectrômetro de massas. No total foram realizados 27 experimentos, avaliando todas as combinações de variáveis possíveis. Ao analisar as variáveis individualmente, não foi possível encontrar um padrão para a formação de produtos, com exceção do tempo. Ao analisar essa última variável, foi possível identificar que quanto maior o tempo de reação, maior a extensão das reações de descarboxilação. Além disso, em termos de custos, foi possível encontrar uma condição ótima para a produção do bioquerosene.

Abstract of the Final Project of Course presented to the School of Chemistry as part of the mandatory requirements for obtaining the degree of chemical Engineer.

Produção de combustível renovável de aviação através de processos hidrotérmicos utilizando óleo de mamona

Allan Coelho de Castro

Vinicius Agostinho Andrade

Vinicius Lima Ferreira

Dezembro, 2019

Advisor: Prof. Eduardo Falabella de Sousa Aguiar

The aviation industry is seeking increasingly to reduce carbon dioxide emissions into the environment. In order to achieve these goals, one of the paths would be to use biokerosene, which is less polluting than conventional kerosene. Thus, the objective of this work was to evaluate the production of renewable aircraft fuel using castor oil and the Nickel-Raney alloy-based catalyst. Castor oil has been subjected to hydrothermal processes. The experiments were carried out under different conditions of temperature, residence time and amount of catalyst in order to evaluate a pattern in the production of hydrocarbons. For the experiments, water, oil and catalyst were added to a tubular reactor. The reactor is then added to a temperature controlled oven. Extraction of the product is performed with dichloromethane, followed by column separation with silica. Product analysis was accomplished by gas chromatography with mass spectrometer. A total of 27 experiments were performed, evaluating all possible variable combinations. When analyzing the variables individually, it was not possible to find a standard for product formation, except for time. When analyzing this last variable, it was possible to identify that the longer the reaction time, the greater the extent of decarboxylation reactions. Moreover, in terms of costs, it was possible to find an optimal condition for the production of biokerosene.

ÍNDICE

I.	Introdução.....	13
II.	Objetivos.....	17
II.1	Objetivo geral	17
II.2	Objetivo específico	17
III.	Revisão bibliográfica	17
III.1	Querosene de aviação	17
III.2	Principais características do QAV	19
III.2.1	Escoamento a baixa temperatura	19
III.2.2	Baixa solubilidade de água	19
III.2.3	Estabilidade Térmica e oxidativa	19
III.2.4	Alta densidade energética	20
III.2.5	Elevada estabilidade química e baixa corrosividade	20
III.2.6	Volatilidade, ponto de fulgor e condutividade elétrica.....	20
III.2.7	Teor de enxofre e teor de mercaptanas.....	21
III.3	Produção do QAV	21
III.4	Hidrotratamento	22
III.5	Tratamento cáustico regenerativo	23
III.6	Combustíveis sustentáveis de aviação	26
III.7	Produção de biocombustíveis de aviação	27
III.7.1	HEFA	28
III.7.2	Fischer-Tropsch.....	30
III.7.3	Isoparafinas sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados (SIP)	33
III.7.4	Querosene parafínico sintetizado por álcool (SPK-ATJ).....	35
III.7.5	Hidrotermólise catalítica	35
III.7.5.1	Catalisadores	40
III.7.5.2	Matérias-primas	41
IV.	Materiais e métodos	44
V.	Resultados e Discussões.....	48
V.1	Efeito da massa de catalisador	49
V.1.1	Temperatura de 350 °C e tempo de reação de 1 hora	49
V.1.2	Temperatura de 350 °C e tempo de reação de 3,5 horas.....	49
V.1.3	Temperatura de 350 °C e tempo de reação de 6 horas.....	50

V.1.4	Temperatura de 370 °C e tempo de reação de 1 hora	50
V.1.5	Temperatura de 370 °C e tempo de reação de 3,5 horas.....	51
V.1.6	Temperatura de 370 °C e tempo de reação de 6 horas.....	51
V.1.7	Temperatura de 390 °C e tempo de reação de 1 hora	51
V.1.8	Temperatura de 390 °C e tempo de reação de 3,5 horas.....	52
V.1.9	Temperatura de 390 °C e tempo de reação de 6 horas.....	52
V.2	Efeito da temperatura.....	53
V.2.1	Catalisador 5% e tempo de reação de 1 h.....	53
V.2.2	Catalisador 7,5% e tempo de reação de 1 h.....	53
V.2.3	Catalisador 10% e tempo de reação de 1h.....	54
V.2.4	Catalisador 5% e tempo de reação de 3,5h.....	54
V.2.5	Catalisador 10% e tempo de reação de 3,5h.....	54
V.2.6	Catalisador 5% e tempo de reação de 6 h.....	55
V.2.7	Catalisador 7,5% e tempo de reação de 6h.....	55
V.2.8	Catalisador 10% e tempo de reação de 6h.....	55
V.3	Efeito do tempo de reação	56
VI.	Conclusões.....	57
VII.	Sugestões para trabalhos futuros.....	57
VIII.	Referências bibliográficas	58
IX.	Apêndice	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1 Estrutura do consumo no setor de transportes (BEN, 2019).....	13
Figura I-2 Emissão de dióxido de carbono (IATA, 2013)	14
Figura III-1 Produção de QAV (PETROBRAS, 2014)	21
Figura III-2 Reações no tratamento Merox (adaptado de FAHIM et al., 2012) .	24
Figura III-3 Tratamento Merox - Catalisador em leito fixo (ABADIE, 2002)	24
Figura III-4 Tratamento Merox - Catalisador em solução (adaptado de FAHIM et al., 2010; ABADIE, 2002)	25
Figura III-5 HEFA (WEI et al., 2019).....	28
Figura III-6 Esquema reacional (YANG et al., 2013)	29
Figura III-7 Esquema reacional do craqueamento do ácido graxo saturado (YANG et al., 2013)	29
Figura III-8 Esquema reacional partindo de um triglicerídeo (ZHAO et al., 2019)	30
Figura III-9 Processo de Fischer –Tropsch a partir da biomassa lignocelulósica (WEI et al., 2019)	31
Figura III-10 Gaseificação da biomassa (ZHAO et al., 2019)	31
Figura III-11 Reação de Shift (SILVA et al., 2018)	32
Figura III-12 Formação de metano como subproduto (REZAEI e DZURYK, 2019)	32
Figura III-13 Reações de FT (SONAL et al., 2017; ZHAO et al., 2019).....	33
Figura III-14 Produção de biocombustível de aviação a partir de açúcares (WEI et al., 2019)	33
Figura III-15 Rota bioquímica da empresa Amyris para obtenção do biocombustível de aviação (PERLINGEIRO, 2014)	34
Figura III-16 Produção de biocombustível de aviação utilizando álcool como matéria-prima	35
Figura III-17 Exemplo de reação de desidratação e dimerização do isobutanol (TAYLOR et al., 2010)	36
Figura III-18 Reação de descarboxilação	37
Figura III-19 Regiões do processo hidrotérmico (PETERSON et al., 2008)	38

Figura III-20 Variação das propriedades da água com a temperatura (PETERSON et al., 2008)	39
Figura III-21 Reação de formação de metano a partir da celulose (HUO et al., 2015)	40
Figura III-22 Descarboxilação do ácido esteárico (adaptado de WATANABE et al., 2006)	41
Figura IV-1 Reator montado	47
Figura IV-2 Controlador e forno tubular	48
Figura IV-3 Coluna de extração e frasco etiquetado	49
Figura V-1 Esquema reacional do ácido oleico	50
Figura VIII-1 Cromatograma do experimento 1	64
Figura VIII-2 Cromatograma do experimento 2	65
Figura VIII-3 Cromatograma do experimento 3	66
Figura VIII-4 Cromatograma do experimento 4	67
Figura VIII-5 Cromatograma do experimento 5	69
Figura VIII-6 Cromatograma do experimento 6	69
Figura VIII-7 Cromatograma do experimento 7	70
Figura VIII-8 Cromatograma do experimento 8	71
Figura VIII-9 Cromatograma do experimento 9	72
Figura VIII-10 Cromatograma do experimento 10.....	73
Figura VIII-11 Cromatograma do experimento 11	74
Figura VIII-12 Cromatograma do experimento 12	75
Figura VIII-13 Cromatograma do experimento 14	76
Figura VIII-14 Cromatograma do experimento 15	77
Figura VIII-15 Cromatograma do experimento 16	78
Figura VIII-16 Cromatograma do experimento 17	79
Figura VIII-17 Cromatograma do experimento 18	80
Figura VIII-18 Cromatograma do experimento 19	81
Figura VIII-19 Cromatograma do experimento 20	82
Figura VIII-20 Cromatograma do experimento 21	83
Figura VIII-21 Cromatograma do experimento 22	84
Figura VIII-22 Cromatograma do experimento 23	85
Figura VIII-23 Cromatograma do experimento 25	86
Figura VIII-24 Cromatograma do experimento 26	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III-1 Composição média do QAV (FARAH, 2012).....	17
Tabela III-2 Reatividade de catalisadores utilizados no HDT (adaptado de FAHIM <i>et al.</i> , 2012)	22
Tabela III-3 Reações de hidrotratamento (adaptado DO BRASIL <i>et al.</i> , 2014)	23
Tabela III-4 Composição do óleo de mamona.....	42
Tabela III-5 Composição do óleo de coco.....	42
Tabela III-6 Composição do óleo de palma.....	43
Tabela V-1 Planejamento experimental.....	45
Tabela VIII-1 Identificação dos compostos do experimento 1	64
Tabela VIII-2 Identificação dos compostos do experimento 2	65
Tabela VIII-3 Identificação dos compostos do experimento 3	66
Tabela VIII-4 Identificação dos compostos do experimento 4	67
Tabela VIII-5 Identificação dos compostos do experimento 5	68
Tabela VIII-6 Identificação dos compostos do experimento 6	69
Tabela VIII-7 Identificação dos compostos do experimento 7	70
Tabela VIII-8 Identificação dos compostos do experimento 8	71
Tabela VIII-9 Identificação dos compostos do experimento 9	72
Tabela VIII-10 Identificação dos compostos do experimento 10	73
Tabela VIII-11 Identificação dos compostos do experimento 11	74
Tabela VIII-12 Identificação dos compostos do experimento 12	75
Tabela VIII-13 Identificação dos compostos do experimento 14	76
Tabela VIII-14 Identificação dos compostos do experimento 15	77
Tabela VIII-15 Identificação dos compostos do experimento 16	78
Tabela VIII-16 Identificação dos compostos do experimento 17	79
Tabela VIII-17 Identificação dos compostos do experimento 18	80
Tabela VIII-18 Identificação dos compostos do experimento 19	81
Tabela VIII-19 Identificação dos compostos do experimento 20	82
Tabela VIII-20 Identificação dos compostos do experimento 21	83
Tabela VIII-21 Identificação dos compostos do experimento 22	84
Tabela VIII-22 Identificação dos compostos do experimento 23	85
Tabela VIII-23 Identificação dos compostos do experimento 25	86

Tabela VIII-24 Identificação dos compostos do experimento 26	87
Tabela VIII-24 Identificação dos compostos do experimento 27	88

NOMENCLATURA

- SO_x – óxidos de enxofre
- NO_x – óxidos de nitrogênio
- CO₂ – dióxido de carbono
- CO – monóxido de carbono
- H₂O – água
- H₂ – gás hidrogênio
- MP – material particulado
- QAV – querosene de aviação
- GEE – gases do efeito estufa
- ATAG – Air Transport Action Group
- IATA –International Air Transport Association
- SAF – Sustainable Aviation Fuels
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- HCs - Hidrocarbonetos
- SPK-FT – Querosene parafínico hidroprocessado e sintetizado por Fischer-Tropsch
- SPF-HEFA – Querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados
- SPK/A – Querosene parafínico sintetizado com aromáticos
- SPK-ATJ – Querosene parafínico sintetizado por álcool
- SIP – Isoparafinas sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- HDT –Hidrotratamento
- HDN – hidrodessnitrogenação
- HDS - Hidrodessulfurização
- Pt – Platina
- Ni – Níquel
- Mo – Molibdênio
- W –Tungstênio
- FT – Fischer-Tropsch

HTS – High temperature shift

LTS – Low temperature shift

WGS – Water Gas Shift

I. Introdução

O combustível conhecido como querosene de aviação (QAV) é derivado do petróleo, consistindo de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos que apresentam heteroátomos, sendo uma fração que possui faixa de destilação entre 150 e 300 °C. Seus hidrocarbonetos contêm entre 9 e 15 átomos de carbono (FARAH, 2012). Esses hidrocarbonetos vêm de várias correntes de uma refinaria: querosene oriundo da destilação atmosférica e seguida de um hidrotratamento ou de um tratamento cáustico regenerativo, e também da corrente de querosene obtida a partir de um hidrotratamento do gasóleo de vácuo. A composição do QAV depende do tipo de óleo processado e é usado basicamente em turbinas aeronáuticas. A queima do QAV nas aeronaves leva à emissão de dióxido de carbono (CO₂), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado (MP).

A figura I-1 mostra que o QAV é o principal combustível utilizado no transporte aéreo brasileiro e, segundo dados do Balanço Energético Nacional (BNE, 2019), o QAV constitui 4,0% dos combustíveis utilizados no setor de transportes (Figura I-1).

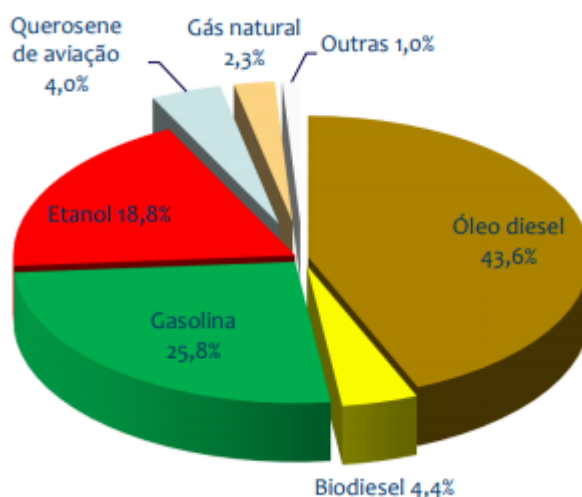


Figura I-2 Estrutura do consumo no setor de transportes (BEN, 2019)

Atualmente, há uma grande preocupação com relação à emissão de poluentes para a atmosfera (KERAMATI *et al.*, 2010), principalmente no que diz respeito ao aumento da temperatura média do planeta (aquecimento global),

além de problemas como chuva ácida e corrosão, que trazem inúmeras consequências, entre elas: derretimento das geleiras, escassez de chuvas e degradação de estruturas e monumentos. Nesse contexto, o dióxido de carbono (CO_2), é um dos maiores responsáveis por esse fenômeno de aquecimento global. Gases como o CO_2 vêm sendo conhecidos como gases do efeito estufa, e são liberados no processo de queima dos combustíveis, como o querosene de aviação. Por outro lado, SO_x e NO_x são conhecidos como gases contaminantes.

De acordo com dados da ATAG (Agência Nacional de Aviação Civil) de 2018, essa matriz energética do segmento de transportes aéreos contribui com 12% da emissão de gases do efeito estufa (GEE) no setor de transportes. Além disso, o transporte aéreo é responsável por 2% das emissões globais de dióxido de carbono (ATAG, 2018; DE SOUZA *et al.*, 2018) (Figura I-2).

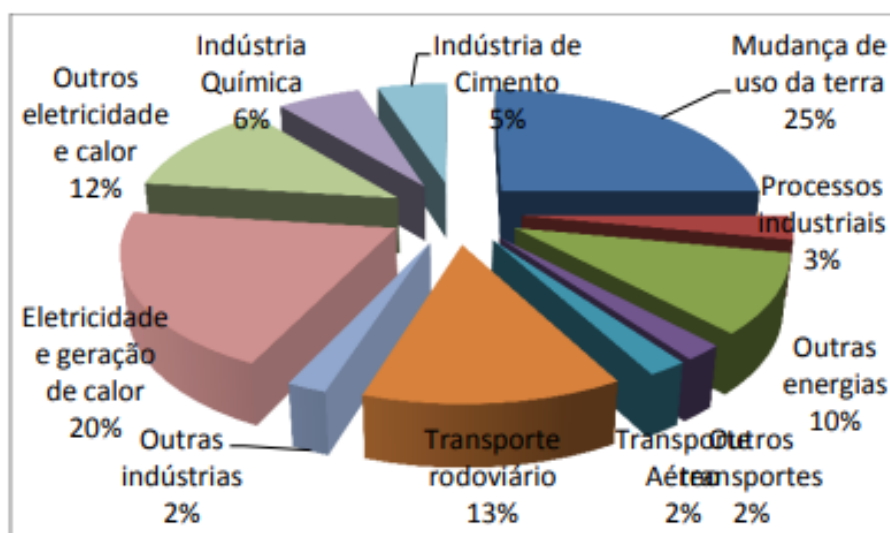


Figura I-3 Emissão de dióxido de carbono (IATA, 2013)

Aparentemente, essa quantidade de GEE emitida parece ser pequena e com pouca influência na poluição ambiental, porém ela é muito prejudicial, uma vez que esses gases são lançados em grandes altitudes, o que intensifica o efeito do aquecimento global.

O modal de transportes aéreo é extremamente dependente dos combustíveis derivados do petróleo devido à falta de alternativas, uma vez que esses combustíveis apresentam um elevado poder calorífico. De acordo com a IATA, os combustíveis de aviação sustentáveis (SAF) foram identificados como

um dos elementos chaves para diminuir aos poucos essa dependência dos combustíveis fósseis e, além disso, reduzir a emissão de GEE. Os SAF são os únicos combustíveis “*low-carbon*” disponíveis a curto e médio prazo. Os biocombustíveis são renováveis e de baixo impacto ambiental (ciclo fechado de carbono e isentos de enxofre) e são especialmente viáveis em países que dispõem de terra para plantio, mão de obra rural, alto índice de insolação e água em abundância (PERLINGEIRO, 2014).

Atualmente, os biocombustíveis de aviação podem ser produzidos a partir de diversas matérias-primas, entre elas: açúcares, óleo vegetal, gordura animal, amidos e álcoois. Esses biocombustíveis não podem ser usados unicamente em uma aeronave, no entanto podem ser usados misturados com o querosene de aviação de origem fóssil. Desde a aprovação da ASTM em julho de 2011, mais de 1700 voos comerciais com passageiros foram feitos utilizando SAF (IATA, 2019).

No caso brasileiro, a especificação do querosene de aviação é determinada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Em abril desse ano (08/04/2019) a ANP publicou as resoluções nº 778/2019 e 779/2019, ambas sobre querosene de aviação. Essas novas resoluções estabelecem as especificações dos querosenes de aviação fóssil, alternativo e suas misturas, assim como o controle de qualidade que deve ser atendido.

De acordo com a resolução nº 778/2019, para formular o querosene de aviação C (QAV-C), o querosene de aviação alternativo (QAV alternativo) deve ser adicionado ao querosene de aviação (QAV-1) nas seguintes proporções:

- Até o limite máximo de 50% em volume no caso do SPK-FT, SPK-HEFA, SPK/A e SPK-ATJ.
- Até o limite máximo de 10% em volume no caso do SIP.

Além disso, a mistura do QAV-1 só pode ser feita com apenas um tipo de QAV-C, sendo vedada a mistura de mais de um tipo de QAV-C.

Atualmente, a ASTM que faz o controle de aceitação do QAV-C. São adotados critérios rigorosos, de modo a garantir a qualidade do combustível antes e depois da mistura com o QAV, de modo a não haver necessidade de alterar o equipamento utilizado na aeronave, assim como garantir a segurança durante os voos.

A indústria está consciente dos impactos ambientais causados pela aviação e também da sua contribuição para as mudanças climáticas. Em 2009, a indústria de aviação traçou algumas metas para diminuir esse impacto no meio ambiente, entre elas: aumentar em 1,5% a eficiência dos combustíveis até o ano de 2020 e uma redução de 50% na emissão de carbono até o ano de 2050. Embora haja uma grande variedade de tecnologias disponíveis, o desenvolvimento de biocombustíveis ainda esbarra em barreiras políticas e financeiras, sendo esse o principal desafio das indústrias para a produção de biocombustíveis de aviação em larga escala.

Para alcançar tais metas, é necessário criar uma cadeia de produção de matérias-primas sustentável, assim como estimular empreendimentos industriais para a produção do biocombustível. Outro requisito também muito importante é a sustentabilidade, ou seja, o biocombustível de aviação deve ser vantajoso considerando aspectos ambientais, sociais e econômicos (PERLINGEIRO, 2014).

A produção de um biocombustível alternativo de aviação é bastante desafiadora, uma vez que os processos de produção são caros de modo a enquadrar o combustível dentro das especificações vigentes. Outro fator preocupante é que o setor não parece estar disposto a pagar mais pelo biocombustível, sendo necessários incentivos governamentais e uma alta eficiência no processo de produção de modo a reduzir os custos.

Os biocombustíveis de aviação apresentam um grande potencial no que diz respeito à redução de emissões. No entanto, essa redução depende do tipo de matéria-prima que é utilizada no processo, do método de cultivo e também do tipo de processo de conversão que é empregado (KOISTIEN *et al.*, 2019). Além disso, a produção de biocombustíveis pode fornecer oportunidades sociais e econômicas para muitas regiões agrícolas, no entanto, o investimento em infraestrutura é essencial (DARDA *et al.*, 2018).

II. Objetivos

II.1 Objetivo geral

Avaliar a produção de biocombustível sustentável de aviação através do processo hidrotérmico utilizando como matéria-prima o óleo de mamona.

II.2 Objetivo específico

Avaliar o efeito de variáveis como temperatura, tempo de reação e quantidade de catalisador na formação dos compostos.

III. Revisão bibliográfica

III.1 Querosene de aviação

O QAV é o combustível mais utilizado no Brasil para abastecer as aeronaves, e é conhecido mundialmente como JET A1. Esse combustível é derivado do petróleo e é composto por hidrocarbonetos com 9 a 15 átomos de carbono, havendo vários tipos de hidrocarbonetos em diferentes proporções. A Tabela III-1 mostra a composição média do QAV:

Tabela III-1 Composição média do QAV (FARAH, 2012)

	Parafínicos	Naftênicos	Monoaromáticos	Diaromáticos
Média (% Vol)	42	39	18	2,5
Máximo (% Vol)	56	50	24	4,0
Mínimo (% Vol)	34	29	10	1,5

Esse combustível é muito utilizado no transporte aéreo uma vez que é estável e não apresenta problemas de congelamento em elevadas altitudes, onde há baixas temperaturas e pressões. Além disso, o QAV possui uma alta densidade energética, ou seja, possibilita voos longos sem aumentar muito o peso da aeronave.

É de suma importância observar as composições médias dos hidrocarbonetos presentes no querosene de aviação, uma vez que eles afetam diretamente as características do combustível:

- Em relação ao ponto de congelamento do combustível, é essencial o QAV possuir uma maior quantidade de isoparafinas quando comparada as parafinas, uma vez que as parafinas ramificadas possuem um menor ponto de congelamento do que as parafinas lineares, evitando que o combustível congele em elevadas altitudes.
- A querosene possuir um alto número de cetano, e isso é devido a uma maior quantidade de compostos parafínicos quando comparados aos aromáticos. As parafinas possuem um maior número de cetano do que os aromáticos. E esse número de cetano é importante uma vez que indica a tendência do combustível queimar espontaneamente. Quanto mais alto é esse índice, maior é a capacidade de combustão do querosene dentro do motor. E quanto mais elevada é essa capacidade, maior a redução no atraso da ignição e, portanto, um funcionamento mais regular do motor.
- A grande quantidade de compostos parafínicos quando comparada com os compostos aromáticos é fundamental para se ter uma boa qualidade de combustão, uma vez que o ponto de fuligem (altura máxima da chama sem que haja formação de fuligem) cresce com o aumento de HCs parafínicos lineares e redução de aromáticos. Os compostos aromáticos e, principalmente, os hidrocarbonetos diaromáticos (naftalenos) são os que apresentam as piores características de combustão (FARAH, 2012).

Os combustíveis aeronáuticos devem atender a uma série de características e, em muitos casos, devem ser aditivados para obterem tais propriedades.

III.2 Principais características do QAV

III.2.1 Escoamento a baixa temperatura

É importante que o combustível tenha um baixo ponto de congelamento, uma vez que altos pontos de congelamento podem dificultar o escoamento do combustível e propiciar a formação de cristais, o que pode causar um entupimento dos filtros. Como mencionado anteriormente, essa característica está diretamente ligada à presença de isoparafinas, que possuem um baixo ponto de congelamento, favorecendo o escoamento do QAV à baixa temperatura.

III.2.2 Baixa solubilidade de água

A quantidade de água é limitada em 0,03% em peso, uma vez que ela é extremamente prejudicial ao combustível. Essa quantidade de água está muito ligada à quantidade de aromáticos polares, que favorecem tolerância à água. Os principais tipos de aromáticos encontrados no querosene são alquil-benzenos e alquil-naftalenos. E já foi reconhecido que esses sistemas π encontrados nos aromáticos formam ligações hidrogênio com a água, aumentando assim a solubilidade da água (LAM *et al.*, 2014). A contaminação de água no combustível de aviação pode causar o congelamento do mesmo, contaminação com microrganismos e problemas de corrosão (PERLINGEIRO, 2014).

III.2.3 Estabilidade Térmica e oxidativa

É de suma importância que o QAV apresente uma boa estabilidade térmica, uma vez que ele é utilizado nas aeronaves como combustível e lubrificante, podendo atingir uma temperatura de até 150 °C. Desse modo, se o combustível não for estável a altas temperaturas, pode ocorrer a formação de

depósitos nos permutadores, assim como nos filtros e bocais injetores, o que afeta a troca térmica e prejudica o escoamento e a combustão (PETROBRAS, 2014; FARAH, 2012). Além disso, é fundamental que o combustível tenha uma estabilidade oxidativa, de modo a evitar que o combustível perca suas características.

III.2.4 Alta densidade energética

O combustível deve ter grande quantidade de energia armazenada em uma mistura de pequeno peso e volume, havendo também elevado poder calorífico (PERLINGEIRO, 2014). Essa característica do QAV é fundamental para propiciar voos longos sem aumentar muito o volume e o peso da aeronave.

III.2.5 Elevada estabilidade química e baixa corrosividade

É fundamental que o combustível seja estável à oxidação, de modo a garantir que suas propriedades não sejam modificadas.

III.2.6 Volatilidade, ponto de fulgor e condutividade elétrica

É de extrema importância prevenir qualquer risco de incêndio. A segurança na utilização do QAV é avaliada pelo ponto de fulgor e pela sua condutividade elétrica, que pode propiciar uma descarga elétrica estática sobre o combustível, iniciando uma combustão. Além de se controlar a condutividade, colocam-se aditivos antiestáticos para melhorar essa característica. Do mesmo modo é importante para a segurança da aeronave a facilidade de acendimento do motor de combustão. Esse requisito é avaliado pelo adequado teor de leves que se vaporizam para formar uma mistura inflamável com o ar (FARAH, 2012).

III.2.7 Teor de enxofre e teor de mercaptanas

A corrosividade do QAV é avaliada pelos ensaios das lâminas de cobre e de prata, e depende do teor de enxofre total e do número de acidez total, enquanto a dissolução de elastômeros é função do teor de mercaptanas e de aromáticos.

III.3 Produção do QAV

O querosene de aviação pode ser obtido no parque de refino de várias maneiras diferentes, algumas delas são:

- Corrente oriunda da destilação atmosférica e seguida de um hidrotratamento.
- Corrente oriunda da destilação atmosférica e seguida de um tratamento cáustico regenerativo.
- Corrente de gasóleo de vácuo seguida de um hidrotratamento.
- Corrente de gasóleo atmosférico seguida de um hidrotratamento.

É fundamental que a corrente de querosene seja submetida a um tratamento antes de ser enquadrada como querosene de aviação. A Figura III-2 ilustra um fluxograma para a produção do QAV.

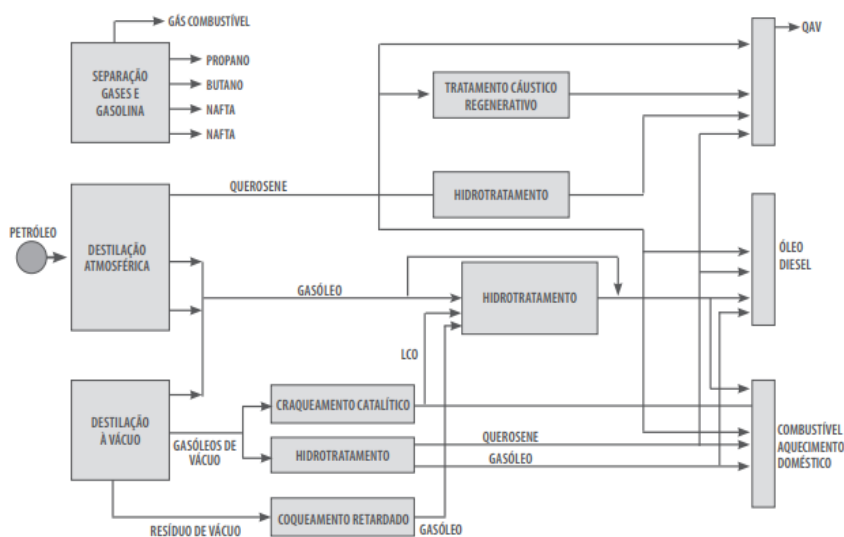


Figura III-2 Produção de QAV (PETROBRAS, 2014)

III.4 Hidrotratamento

Um dos processos mais importantes nas refinarias é o hidrotratamento, no qual a fração do petróleo é submetida a reações com H_2 na presença de um catalisador em temperaturas e pressões elevadas. Todos os processos de hidrotratamento são feitos nas frações do petróleo, isto é, após a separação do óleo em seus derivados (como gasolina, querosene, gasóleo leve, gasóleo pesado).

O catalisador do hidrotratamento é uma matriz de alumina porosa impregnada com combinações de cobalto (Co), níquel (Ni), molibdênio (Mo) e tungstênio (W). A Tabela III-2 mostra algumas combinações de catalisadores e suas reatividades (FAHIM *et al.*, 2012):

Tabela III-2 Reatividade de catalisadores utilizados no HDT (adaptado de FAHIM *et al.*, 2012)

Catalisador	HDS	HDN	HDA
Co-Mo/Alumina	Excelente	Bom	Razoável
Ni-Mo/Alumina	Muito bom	Muito bom	Bom
Ni-W/Alumina	Bom	bom	Excelente

Esse tipo de tratamento é essencial para melhorar a qualidade final do produto, uma vez que é capaz de remover compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e compostos com heteroátomos, além de saturar aromáticos de baixa massa molecular, que podem trazer problemas de corrosão, envenenamento de catalisadores (diminuindo assim a ação catalítica) e também causar danos ao meio ambiente com a liberação de SO_x , NO_x e MP (MEELO *et al.*, 2017). Dessa forma, as regulamentações ambientais estão cada vez mais fortes de modo a reduzir a quantidade de enxofre no produto final (JARULLAH *et al.*, 2011). Somado a isso, é muito importante retirar o enxofre mercaptídico, uma vez que ele causa a dissolução de elastômeros utilizados em peças de vedação (FARAH, 2012).

As condições a serem usadas no processo de hidrotratamento dependem da carga que vai ser tratada. Quando a carga apresenta um alto ponto de ebulição é porque possui compostos mais pesados, mais refratários,

isto é, compostos menos reativos, sendo então necessário utilizar condições mais severas de operação. Somado a isso, quanto menor a concentração de contaminantes desejada no produto final, mais severas serão as condições de operação.

O HDT envolve várias reações. Na remoção de enxofre ocorre a reação de hidrodessulfurização (HDS), na remoção de nitrogênio ocorre a reação de hidrodesnitrogenação (HDN), na remoção de oxigênio ocorre a reação de hidrodesoxigenação e, nas frações mais pesadas, para a remoção de metais, ocorre a hidrodesmetalização (HDM). Além dessas, também se pode citar as reações de saturação de olefinas e diolefinas (HO) e a hidrogenação de anéis aromáticos (HDA) (FAHIM *et al.*, 2012). A Tabela III-3 mostra algumas das reações de hidrotratamento.

HDS	Compostos sulfurados + H ₂ → Hidrocarbonetos + H ₂ S
HDN	Compostos nitrogenados + H ₂ → Hidrocarbonetos + NH ₃
HDO	Compostos oxigenados + H ₂ → Hidrocarbonetos + H ₂ O
HDM	Compostos organometálicos + H ₂ → Hidrocarbonetos + Sulfetos metálicos
HO	Olefinas e diolefinas + H ₂ → Hidrocarbonetos saturados
HDA	Compostos sulfurados aromáticos + H ₂ → Hidrocarbonetos naftênicos + H ₂ S

Tabela III-3 Reações de hidrotratamento (adaptado DO BRASIL *et al.*, 2014)

III.5 Tratamento cáustico regenerativo

O tratamento cáustico regenerativo, também conhecido como tratamento merox, consiste em uma lavagem de alguma fração do petróleo com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), de modo a retirar compostos ácidos de enxofre, como as mercaptanas de baixa massa molecular (R-SH), assim como o ácido sulfídrico (H₂S) (KERAMATI *et al.*, 2010). A vantagem desse processo é a regeneração da solução de soda cáustica que é consumida no tratamento, diminuindo dessa forma os custos do processo.

Nesse processo, as mercaptanas são extraídas pela solução de soda cáustica, sendo posteriormente oxidadas a dissulfetos, enquanto que a soda cáustica é regenerada. Esse processo é feito na presença de um catalisador (FAHIM *et al.*, 2012). Exemplo das reações pode ser visualizado na Figura III-3:

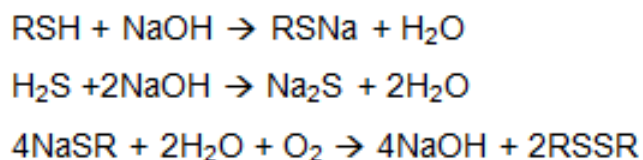


Figura III-3 Reações no tratamento Merox (adaptado de FAHIM *et al.*, 2012)

O processo pode ser realizado com catalisador em leito fixo ou com catalisador em solução. O processo de leito fixo é aplicado quando a carga é mais pesada (querosene e diesel), conforme a Figura III-4. Nesse caso, a extração e a oxidação ocorrem simultaneamente, não havendo separação dos dissulfetos, ou seja, os dissulfetos não são retirados do derivado, sendo um processo de adoçamento (diminuição da acidez) (ABADIE, 2002). Nesse tipo de reator, os hidrocarbonetos, o ar e a solução de NaOH são misturados simultaneamente sobre um suporte sólido que está impregnado com o catalisador do processo Merox (LEITÃO *et al.*, 1987).

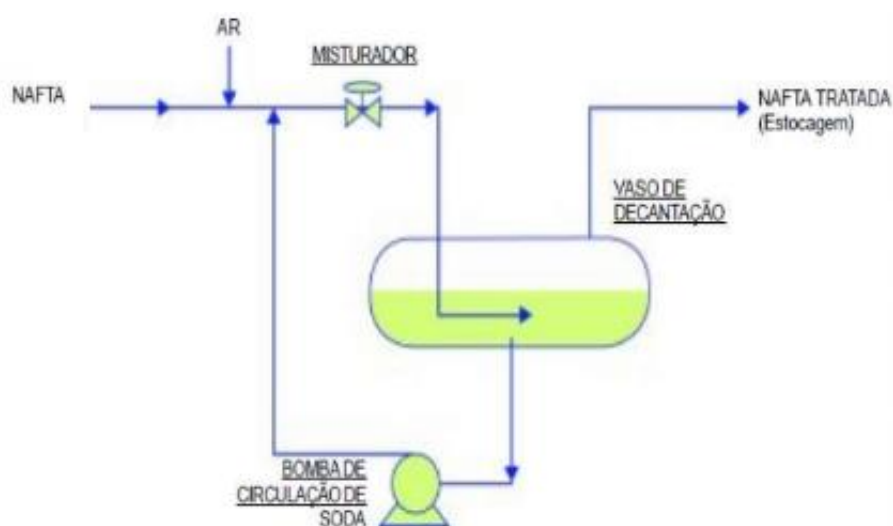


Figura III-4 Tratamento Merox - Catalisador em leito fixo (ABADIE, 2002)

Já o processo com catalisador em solução, é aplicado a frações mais leves (nafta leve, GLP), e a extração e oxidação ocorrem em etapas distintas, retirando assim os dissulfetos, conforme mostra a Figura III-5. O teor de enxofre é sensivelmente reduzido, caracterizando um processo de dessulfurização (ABADIE, 2002).

A corrente que vai ser tratada sofre uma pré-lavagem com a solução de soda cáustica para eliminação de H_2S e compostos ácidos. O produto então passa por um vaso no qual tem uma solução de $NaOH$. Como o tempo de contato é pequeno, as mercaptanas não são absorvidas nessa etapa. Em seguida, a carga vai à torre extratora, onde ocorre a remoção das mercaptanas, que é feito na presença de um catalisador que está em solução. No topo sai o produto tratado que vai para um decantador de soda cáustica, onde a mesma é separada (FAHIM *et al.*, 2010).

A solução de soda cáustica com catalisador, que sai pelo fundo da torre extratora, se junta com a corrente proveniente do tambor de decantação, é aquecida e bombeada para a torre de regeneração. Em seguida a mistura passa por um vaso de decantação, onde o excesso de ar sai pelo topo, e pelo fundo do vaso a solução cáustica regenerada é bombeada novamente para a torre extratora (FAHIM *et al.*, 2010).

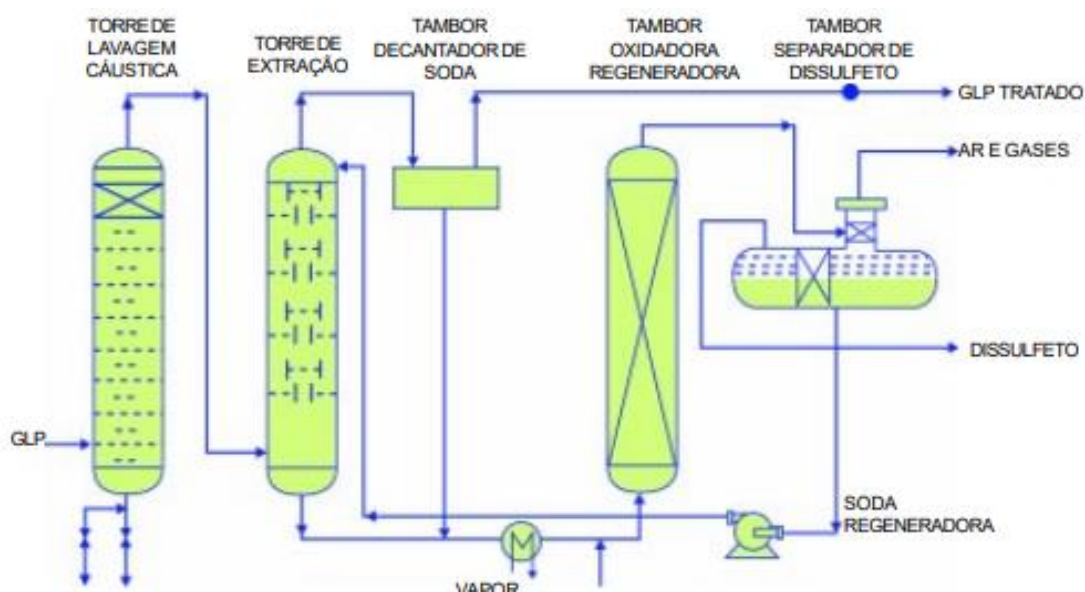


Figura III-5 Tratamento Merox - Catalisador em solução (adaptado de FAHIM *et al.*, 2010; ABADIE, 2002)

III.6 Combustíveis sustentáveis de aviação

Nas últimas décadas houve um crescente aumento na concentração de poluentes na atmosfera, principalmente os gases de efeito estufa, responsáveis por grandes mudanças climáticas, como: aceleração no derretimento das calotas polares, mudanças nos padrões climáticos, e até mesmo a extinção de espécies animais (GUTIÉRREZ *et al.*, 2017). Os principais gases poluentes são SO_x, NO_x, enquanto que CO₂ causa efeito estufa. De modo a reduzir a emissão desses poluentes, e diminuir a dependência do combustível de aviação tradicional derivado do petróleo (WEI *et al.*, 2019), é fundamental o desenvolvimento de combustíveis sustentáveis de aviação (CHIARAMONTI *et al.*, 2014).

Os biocombustíveis de aviação podem ser produzidos utilizando várias biomassas como matéria-prima e, já foram considerados com grande potencial para aplicação em larga escala (ZHAO *et al.*, 2019). O querosene de aviação alternativo pode ser derivado de várias matérias-primas, como carvão, gás, óleo vegetal, gordura animal e resíduos lignocelulósicos (DE SOUZA *et al.*, 2018).

O setor de transporte aéreo requer combustíveis com alta densidade energética. Portanto, combustíveis alternativos de aviação devem possuir características específicas, semelhantes ao QAV, como um bom escoamento a baixas temperaturas, alta densidade energética, estabilidade térmica, baixo ponto de congelamento, entre outros citados no item III.2. A ASTM já especificou padrões de qualidade muito rigorosos para os biocombustíveis de aviação, como a ASTM D86. Somente atendendo a esses padrões, esses combustíveis são considerados equivalentes aos combustíveis convencionais, podendo então ser misturados com o querosene de aviação (ZHAO *et al.*, 2019; DE SOUZA *et al.*, 2018). Essas características devem ser similares ao querosene de aviação convencional de modo a evitar adaptações na aeronave. Em termos de especificação, o principal desafio para a produção do biocombustível de aviação está em formular uma mistura com adequado comportamento a baixas temperaturas, sem prejudicar sua estabilidade oxidativa. Isso porque a presença de insaturações na cadeia carbônica auxilia a redução do ponto de congelamento e, em contrapartida, favorece os

processos oxidativos. Estes prejudicam a estabilidade do produto e favorecem a produção de depósitos (PERLINGEIRO, 2014).

Muitas companhias aéreas já demonstraram um grande interesse em utilizar biocombustíveis, devido a frequente flutuação dos preços dos combustíveis derivados do petróleo. Além disso, a abundância das matérias-primas para a produção de biocombustíveis de aviação torna promissor o fornecimento regular dos biocombustíveis (ZHAO *et al.*, 2019).

III.7 Produção de biocombustíveis de aviação

Atualmente, a ASTM aprovou e certificou cinco combustíveis alternativos ao querosene de aviação (DE SOUZA *et al.*, 2018):

- Querosene parafínico hidroprocessado e sintetizado por Fischer-Tropsch (SPF-FT).
- Querosene parafínico sintetizado com aromáticos por Fischer-Tropsch (SKA-FT).
- Querosene parafínico sintetizado por ácidos graxos e ésteres hidroprocessados (HEFA).
- Isoparafinas sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados (SIP).
- Querosene parafínico sintetizado por álcool (SPK-ATJ).

Esses cinco tipos de combustíveis representam três rotas tecnológicas:

- Rota termoquímica: SPK-FT e SKA-FT
- Rota química: HEFA
- Rota bioquímica: SIP e SPK-ATJ

III.7.1 HEFA

HEFA é um processo para hidrotratar triglicerídeos e ácidos graxos saturados ou insaturados de óleos vegetais, gordura animal e até mesmo óleo de cozinha usado para produzir biocombustíveis de aviação (WEI *et al.*, 2019). A Figura III-6 mostra as etapas no processo HEFA:

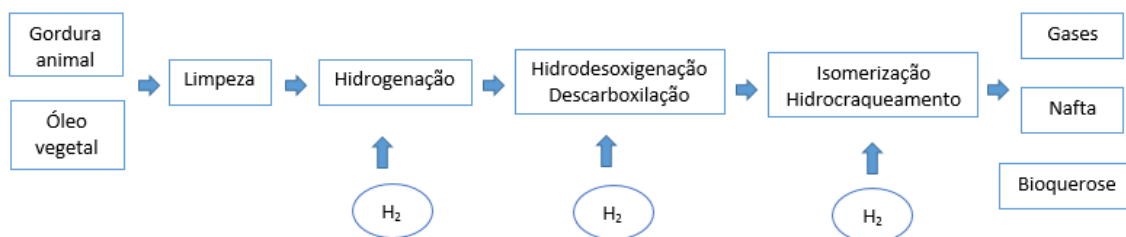


Figura III-6 HEFA (adaptado de WEI *et al.*, 2019)

O processo é geralmente dividido em duas etapas. A primeira etapa é a conversão de ácidos graxos insaturados e triglicerídeos em ácidos graxos saturados por meio de uma hidrogenação catalítica, e no triglicerídeo ocorre uma reação de eliminação de hidrogênio-β para formar um ácido graxo durante o processo. O ácido graxo saturado é convertido a uma cadeia de alcanos de C₁₅-C₁₈ através de uma hidrodesoxigenação e uma descarboxilação (YANG *et al.*, 2013). Conforme mostra a Figura III-7. Os subprodutos formados são H₂O, CO₂, CO e propano. É possível utilizar catalisador de Ni, Mo, Co suportados com zeólitas ou óxidos (WEI *et al.*, 2019).

Na segunda etapa temos as reações de hidrocrackeamento e isomerização: os alcanos de cadeia linear desoxigenada são altamente seletivos para o hidrocrackeamento e isomerização para gerar alcanos altamente ramificados e alcanos cíclicos, que apresentam um menor ponto de congelamento quando comparados com os alcanos lineares, contribuindo para a especificação do biocombustível (PERLINGEIRO, 2014). Os catalisadores mais comuns para essa etapa são Pt ou Ni suportados por carvão ativado, alumina ou zeólita. O catalisador de Ni suportado por uma zeólita ácida mostra uma excelente atividade. Embora a alta acidez do catalisador aumente as reações de craqueamento e reduz as reações de isomerização. A mistura de

combustíveis líquidos resultante é separada em querosene parafínico (biocombustível de aviação), diesel parafínico, nafta e gases leves por um processo de fracionamento (WEI *et al.*, 2019). Quando a matéria-prima utilizada foi óleo de algas, VERMA *et al.* (2011) conseguiram um rendimento de 77% de hidrocarbonetos na faixa do querosene utilizando um catalisador de Ni-Mo sulfetado suportado em uma zeólita ácida ZSM-5.

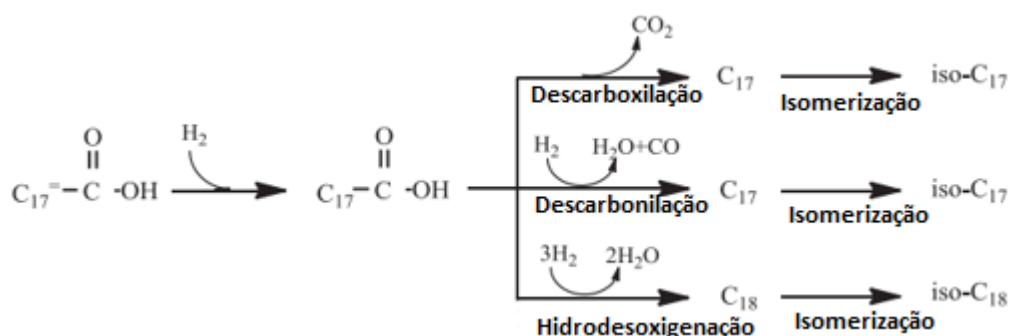


Figura III-7 Esquema reacional (adaptado de YANG *et al.*, 2013)

Por causa do efeito eletrofílico do grupo carboxila há uma quebra da cadeia carbônica do ácido graxo. O C-α e o C-β são as posições mais ativas, gerando assim parafinas C₁₆ e C₁₅. De acordo com os esquemas reacionais abaixo:

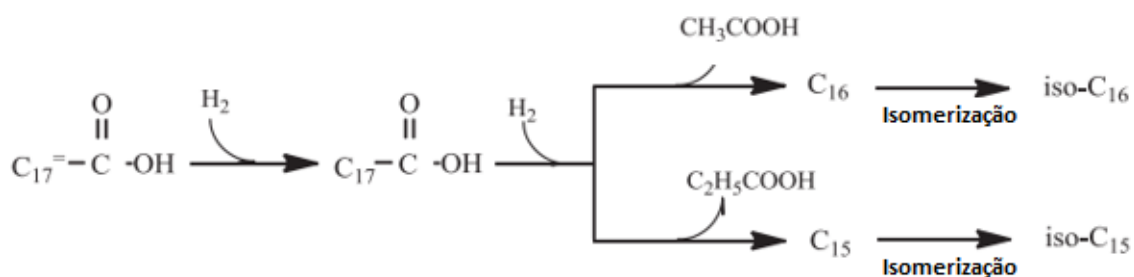


Figura III-8 Esquema reacional do craqueamento do ácido graxo saturado (YANG *et al.*, 2013)

Na figura III-9 tem-se um esquema reacional partindo de um triglicerídeo:

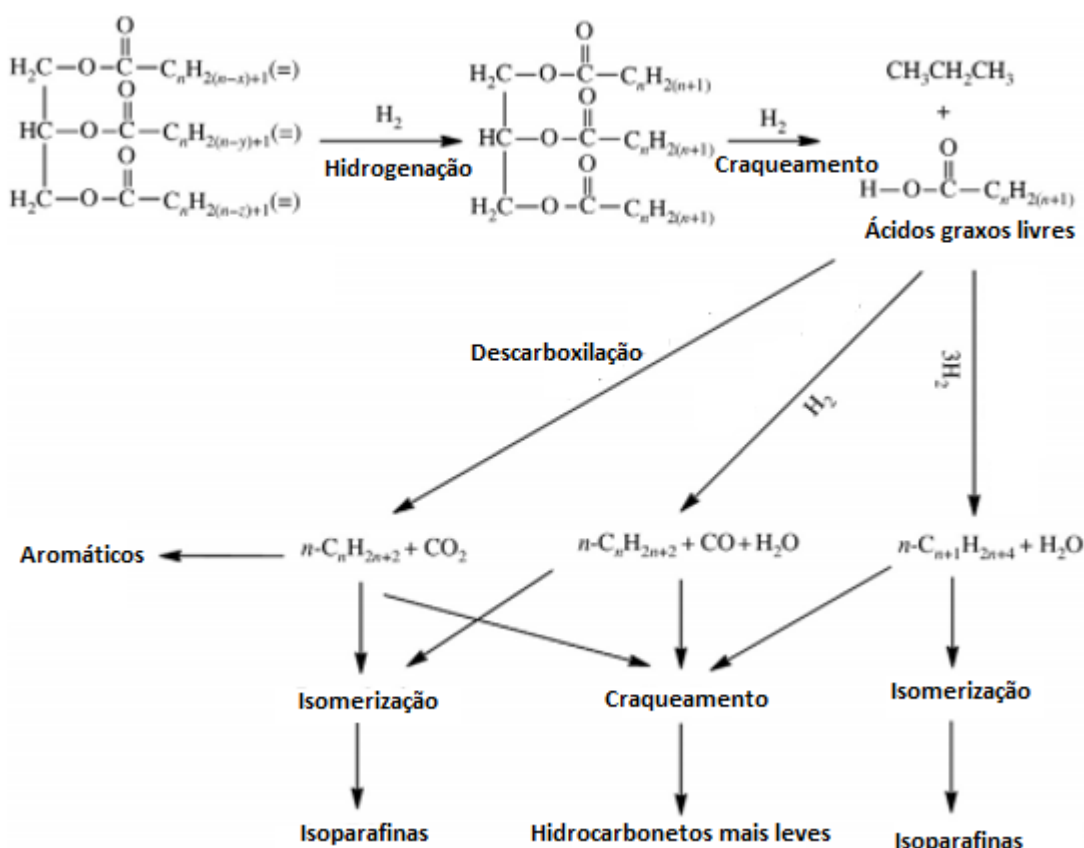


Figura III-9 Esquema reacional partindo de um triglicerídeo (ZHAO *et al.*, 2019)

III.7.2 Fischer-Tropsch

O processo de Fischer-Tropsch é usado para produzir combustíveis líquidos a partir do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). O gás de síntese, que é a matéria-prima para esse processo pode ser produzido a partir do gás natural, carvão ou biomassa (FAHIM *et al.*, 2012). Tendo em vista a busca por combustíveis verdes, o processo de Fischer-Tropsch a partir da biomassa (também conhecido como BTL – Biomass to Liquid) é bastante interessante, uma vez que é possível obter hidrocarbonetos combustíveis como o querosene (PERLINGEIRO, 2014), conforme mostra o fluxograma da Figura III-10.

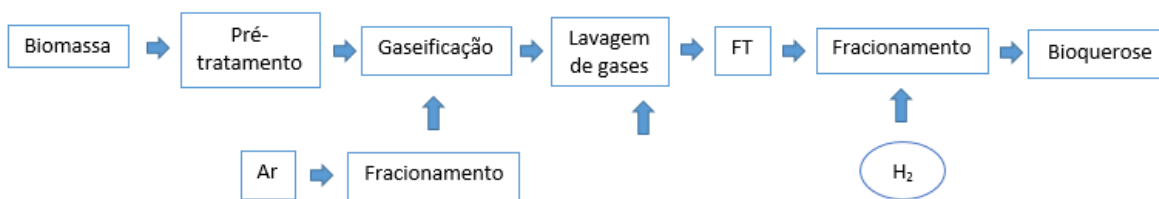


Figura III-10 Processo de Fischer –Tropsch a partir da biomassa lignocelulósica (WEI *et al.*, 2019)

Primeiramente, a matéria-prima passa por um pré-tratamento, onde é seca e moída para reduzir o tamanho das partículas e o teor de umidade, antes da etapa de gaseificação.

Após essa etapa, a biomassa que já foi pré-tratada é gaseificada, ou seja, há a transformação da biomassa em gás de síntese (PERLINGEIRO, 2014). Muitos fatores influenciam o rendimento do gás de síntese, como temperatura, agente de gaseificação, biomassa utilizada, tamanho da partícula, taxa de aquecimento, pressão de operação, adição de catalisador, entre outros. A gaseificação sempre ocorre na presença de gás oxigênio de alta pureza e vapor de água em altas temperaturas (por volta de 1300 °C) (ZHAO *et al.*, 2019). A Figura III-11 mostra a reação de gaseificação da biomassa:



Figura III-11 Gaseificação da biomassa (ZHAO *et al.*, 2019)

Após a etapa de gaseificação, o gás de síntese vai para um lavador de gases, onde acontece a remoção de gases ácidos como CO₂ e H₂S. É de extrema importância a remoção de H₂S para evitar o envenenamento do catalisador que é utilizado no FT. E a remoção de CO₂ é importante para melhorar a cinética do processo de síntese que é feito posteriormente (BAHRI *et al.*, 2019). Então, o gás limpo vai para um sistema de condicionamento de gás de modo a ajustar a razão H₂/CO através da reação de shift, também conhecida como reação de deslocamento gás-água (WGS – Water Gas Shift). A razão entre esses gases possui um papel fundamental no processo de FT (WEI *et al.*, 2019).

A reação de shift (mostrada na figura abaixo) consiste na reação entre o monóxido de carbono presente no gás de síntese e vapor de água na presença

de um catalisador (SILVA *et al.*, 2018), conforme a Figura III-12. Essa reação de shift é fundamental, uma vez que no processo de gaseificação é produzida uma razão de H₂/CO de aproximadamente 0,5 e, para a produção de parafinas, é necessária uma razão H₂/CO de pelo menos 2 (PERLINGEIRO, 2014; FAHIM *et al.*, 2012).

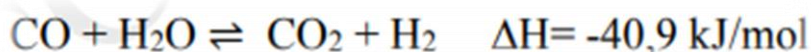


Figura III-12 Reação de Shift (SILVA *et al.*, 2018)

Geralmente essa reação ocorre em um reator catalítico de alta temperatura (310-450 °C) seguido de um reator catalítico de baixa temperatura (200-250 °C). Na etapa de HTS (high temperature shift) é comum utilizar catalisadores de ferro e cromo, enquanto na LTS (low temperature shift) é comum usar catalisadores de cobre (SILVA *et al.*, 2018). Além de H₂O e CO, também é obtido CH₄ como subproduto (REZAEI e DZURYK, 2019), conforme a figura abaixo:



Figura III-13 Formação de metano como subproduto (REZAEI e DZURYK, 2019)

Finalmente, a mistura de CO e H₂ entra no reator de FT. Nessa etapa há a formação de C_nH_{2n}O₂, C_nH_{2n}O, C_nH_{2n+2}O, C_nH_{2n+2} e C_nH_{2n}. O gás de síntese não convertido pode ser reciclado para o reator de FT. E o excesso de gás pode ser usado para gerar eletricidade. O combustível líquido formado precisa passar por um refino para obter diferentes tipos de combustíveis (WEI *et al.*, 2019).

A síntese de FT também pode ser dividida em síntese a alta temperatura e síntese a baixa temperatura. Para o processo a alta temperatura tem-se a faixa de 310-340 °C, onde os principais produtos são gasolina, solvente e olefinas, e o processo a baixa temperatura temos a faixa de 210-260 °C, no qual os principais produtos são querosene, óleo diesel, óleo lubrificantes e frações de nafta.

O combustível resultante do processo de FT é livre de enxofre, nitrogênio, possui alta energia específica, alta estabilidade térmica e causa baixas emissões quando utilizado na aviação. As reações do processo de FT estão descritas na figura abaixo:

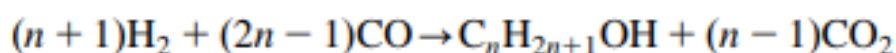
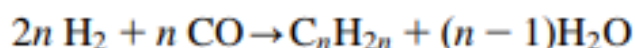
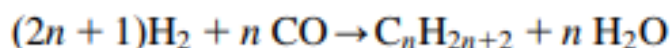


Figura III-14 Reações de FT (SONAL *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2019)

III.7.3 Isoparafinas sintetizadas de açúcares fermentados e hidroprocessados (SIP)

Açúcares podem produzir combustíveis diretamente através de uma fermentação anaeróbica, conforme mostra a Figura III-15. A principal matéria-prima utilizada é a cana-de-açúcar, no entanto também é possível utilizar uma biomassa lignocelulósica, desde que passe por um pré-tratamento (WEI *et al.*, 2019).

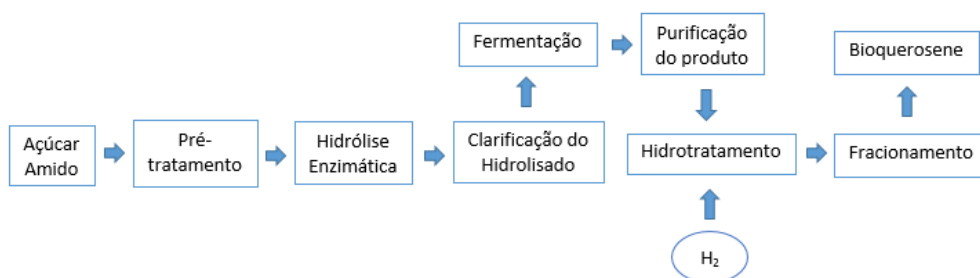


Figura III-15 Produção de biocombustível de aviação a partir de açúcares (WEI *et al.*, 2019)

A primeira etapa de produção é o pré-tratamento da biomassa com ácido sulfúrico diluído a temperaturas moderadas (150-200 °C) por um curto período de tempo (5-30 min), de modo a liberar os açúcares da hemicelulose e tornar a biomassa susceptível a uma hidrólise enzimática (CHIARAMONTI *et al.*, 2014). Feito isso, o pH é ajustado para aproximadamente 5 para realizar a hidrólise enzimática.

A hidrólise tem início em um reator contínuo com alto teor de sólidos (tempo de residência de 24 horas) utilizando a enzima celulase. O lodo parcialmente hidrolisado é então adicionado a um dos vários reatores em paralelo. A hidrólise é completada nos reatores em batelada. Temos o açúcar glicose como produto.

Em seguida tem-se a clarificação do hidrolisado utilizando um filtro para remover sólidos insolúveis e resíduos de lignina.

A próxima etapa é a de conversão biológica, ou seja, é a etapa de fermentação. Em seguida, é necessário fazer a purificação desse produto. Uma vez que a maioria dos sólidos insolúveis foram retirados anteriormente, somente uma pequena quantidade de sólidos (como as células microbianas) estão presentes. A separação ocorre em um vaso de decantação, onde há a concentração da fase que está rica em biocombustíveis. Essa fase rica em hidrocarbonetos é centrifugada de modo a recuperar o produto com uma alta pureza (DAVIS *et al.*, 2013). O produto é então hidrotratado e, através de um posterior fracionamento, obtém-se o biocombustível de aviação.

Um exemplo desse processo é a utilização de linhagens geneticamente modificadas da levedura *Saccharomyces cerevisiae* na etapa de fermentação, quando se utiliza a cana-de-açúcar como matéria-prima. O produto formado é o β -farneseno, um hidrocarboneto com 15 átomos de carbono, precursor de vários produtos para a indústria, entre eles o biocombustível de aviação (PERLINGEIRO, 2014). Um esquema simplificado do processo é mostrado na figura abaixo:

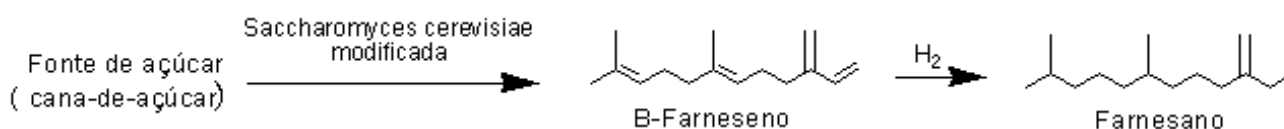


Figura III-16 Rota bioquímica da empresa Amyris para obtenção do biocombustível de aviação (PERLINGEIRO, 2014)

III.7.4 Querosene parafínico sintetizado por álcool (SPK-ATJ)

Álcool, como metanol, etanol, dentre outros, pode ser usado para a produção de biocombustíveis através de uma série de reações: desidratação, oligomerização e hidrocessamento, além de uma destilação (CHIARAMONTI *et al.*, 2014).

O processo de produção de hidrocarbonetos a partir de álcool na faixa do combustível de aviação geralmente possui quatro etapas: Primeiro ocorre a desidratação do álcool, obtendo assim olefinas. Então as olefinas são oligomerizadas na presença de um catalisador ácido. Os produtos são hidrogenados para produzir os hidrocarbonetos na faixa do combustível de aviação. Por fim, há uma destilação de modo a separar os hidrocarbonetos de interesse (WEI *et al.*, 2019). A figura abaixo mostra um esquema simplificado da produção de combustível de aviação a partir do álcool:

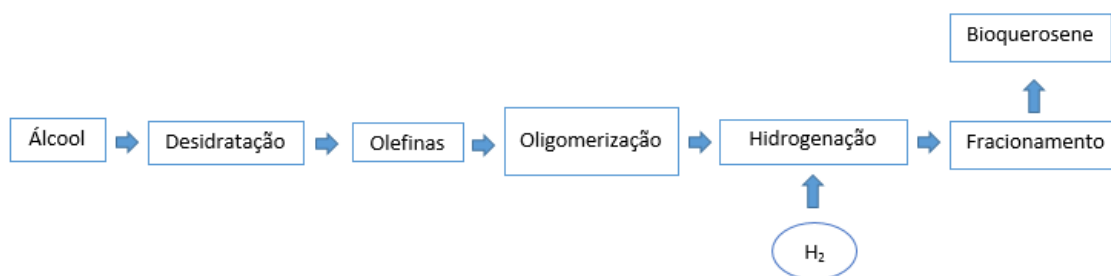


Figura III-17 Produção de biocombustível de aviação utilizando álcool como matéria-prima

Para o etanol, entre os catalisadores utilizados na etapa de desidratação estão a alumina, óxidos de metais de transição, zeólitas e poliácidos (WEI *et al.*, 2019). Já para o isobutanol, os catalisadores incluem: ácidos inorgânicos, óxidos metálicos e zeólitas (TAYLOR *et al.*, 2010).

III.7.5 Hidrotermólise catalítica

Processos hidrotérmicos podem ser considerados como transformações que ocorrem em altas temperaturas (200 a 600 °C) e altas pressões (5 a 40 MPa) utilizando água no estado líquido ou supercrítico. A matéria prima sofre

reações de desidratação e descarboxilação, que sofrem influência da temperatura, da concentração e da presença de catalisador, conforme mostra a figura abaixo. Os processos conhecidos como liquefação ocorrem, geralmente, a baixas temperaturas (200 a 400 °C) produzindo majoritariamente produtos líquidos (KNEZ *et al.*, 2018; PETERSON *et al.*, 2008), enquanto processos de gaseificação ocorrem em altas temperaturas (400 a 700 °C), produzindo gases, como o metano e o gás hidrogênio (PETERSON *et al.*, 2008). É importante ressaltar que, para a água pura, se a mesma estiver abaixo da sua temperatura crítica (374 °C), uma fase líquida vai existir quando a pressão estiver acima da pressão de vapor. Por outro lado, se a temperatura estiver acima da temperatura crítica e a pressão, acima da pressão crítica (22,1 MPa) uma fase de fluido supercrítico vai existir. Para misturas aquosas, o ponto crítico vai variar com a composição.

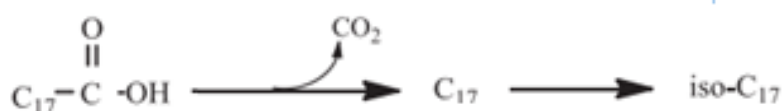


Figura III-18 Reação de descarboxilação (adaptado de YANG *et al.*, 2013)

Como o processo hidrotérmico é realizado sob pressões elevadas, uma mudança de fase é evitada, provendo assim possíveis vantagens em termos de eficiência energética (KNEZ *et al.*, 2018; PETERSON *et al.*, 2008). Além disso, o processo hidrotérmico é considerado uma tecnologia bem atrativa uma vez que apresenta alta taxa de reação e uma eficiente separação (KNEZ *et al.*, 2018). Também cabe ressaltar que o processo hidrotérmico elimina a custosa etapa de secagem da biomassa, tornando esse processo vantajoso, uma vez que a energia requerida para secar a biomassa excede a energia necessária para utilizar o processo hidrotérmico em condições supercríticas, em 30% ou mais (KUMAR *et al.*, 2018).

As principais matérias-primas utilizadas são óleos vegetais e gorduras animais, que consistem majoritariamente de triglicerídeos e ácidos graxos, e também materiais lignocelulósicos. Esses óleos e gorduras podem ser utilizados para produzir combustíveis alternativos ao petróleo através da separação do grupo carboxílico e sem quebrar o hidrocarboneto, uma vez que os ácidos graxos livres podem ser degradados em sistemas hidrotérmicos

produzindo hidrocarbonetos de longa cadeia (KNEZ *et al.*, 2018). A água próxima ao seu estado supercrítico é capaz de fazer essa separação por causa de sua capacidade de hidrolisar os triglicerídeos em ácidos graxos livres e glicerol, sendo o ácido graxo posteriormente submetido a uma reação de descarboxilação (WATANABE *et al.*, 2006). Além da água, também se pode utilizar outros solventes no estado supercrítico como CO₂, propano e etano. No entanto, a água é considerada a opção com menor custo (KNEZ *et al.*, 2018).

O processamento hidrotérmico, dependendo da pressão e da temperatura utilizada, pode ser dividido em três regiões principais: liquefação, gaseificação catalítica e gaseificação a altas temperaturas. A conversão hidrotérmica por meio da liquefação, ocorre geralmente, entre as temperaturas de 200 a 370 °C, com pressões entre 4 a 20 MPa, suficiente para manter a água no estado líquido. Para temperaturas superiores (até 500 °C), para obter uma gaseificação efetiva, com conversão e seletividade razoáveis, é necessário o uso de um catalisador. Para temperaturas acima de 500 °C geralmente ocorre uma gaseificação homogênea e termólise (PETERSON *et al.*, 2008; KNEZ *et al.*, 2018). Estudos mostram que dependendo do tipo de matéria-prima utilizada e da especificação de composição requerida do biocombustível formado, é recomendado utilizar uma faixa de temperatura de 300 até 374 °C. Uma quantidade excessiva de gás é formada quando se utilizam temperaturas acima de 350 °C, havendo assim um menor rendimento de biocombustíveis líquidos (KNEZ *et al.*, 2018). Quando se utiliza uma temperatura abaixo de 280 °C não há uma conversão eficiente da biomassa. A Figura III-19 mostra as regiões do processo hidrotérmico:

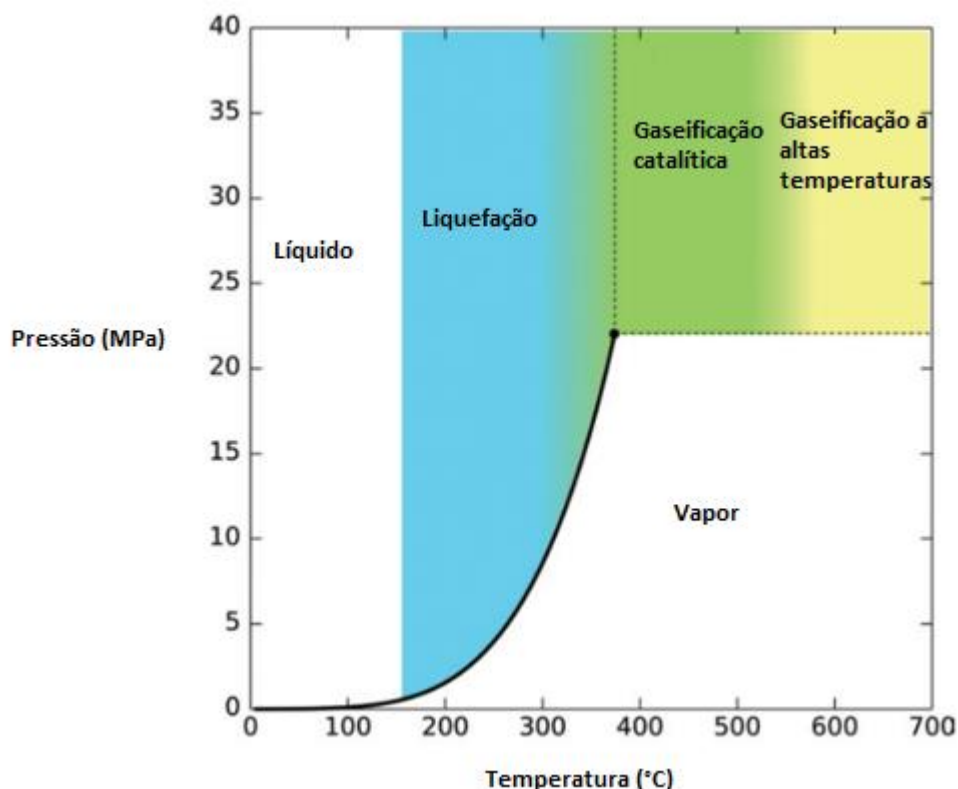


Figura III-19 Regiões do processo hidrotérmico (PETERSON *et al.*, 2008)

Na região próxima ao ponto crítico, a água é bastante compressível, há um grande decréscimo na densidade da água. Tais mudanças na densidade se correlacionam com outras propriedades macroscópicas, de modo a refletir mudanças em nível molecular como poder de solvatação, polaridade, força dielétrica, difusividade molecular e viscosidade. Cabe-se destacar que a constante dielétrica da água é reduzida drasticamente enquanto a água é aquecida, se aproximando de um solvente não polar quando atinge uma condição supercrítica, havendo, portanto, uma boa homogeneização entre as fases, como mostrado na Figura III-21 (PETERSON *et al.*, 2008; KNEZ *et al.*, 2018; BRUNNER, 2009; GOLLAKOTA *et al.*, 2018). Além disso, o fluido superaquecido é importante para reduzir a resistência à transferência de massa. A alta pressão também permite uma maior penetração do solvente na estrutura da biomassa, facilitando assim a fragmentação das moléculas da biomassa (RAMIREZ *et al.*, 2015). A figura abaixo mostra as variações das propriedades da água com a temperatura:

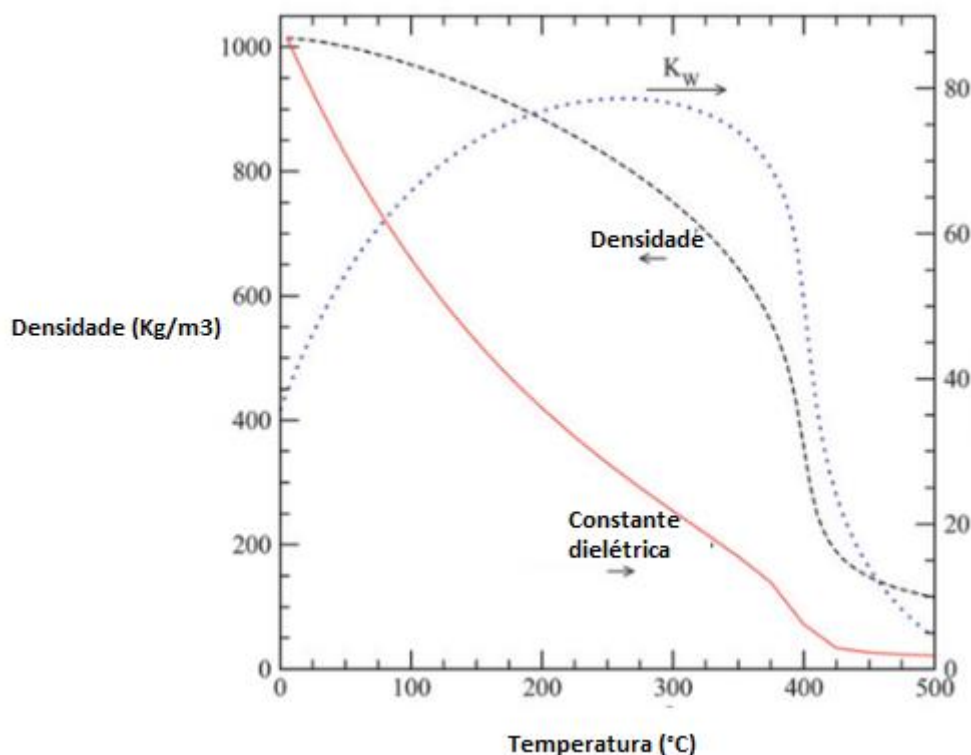


Figura III-20 Variação das propriedades da água com a temperatura (PETERSON *et al.*, 2008)

A produção de combustíveis a partir de biomassa ocorre por meio da remoção de oxigênios. Essa remoção pode ocorrer por meio de uma desidratação, na qual o oxigênio é removido em forma de água, e por meio de uma descarboxilação, na qual o oxigênio é removido em forma de CO_2 . As reações de descarboxilação são atrativas uma vez que elas não apenas diminuem a quantidade de oxigênio, como também aumentam a razão H:C, o que geralmente leva a produtos mais atrativos (AKHTAR E AISHAH, 2011).

Os ácidos graxos sofrem degradação em sistemas hidrotérmicos, podendo produzir hidrocarbonetos de longa cadeia. Enquanto os triglicerídeos precisam primeiro ser convertidos a ácidos graxos para depois sofrerem degradação. WATANABE *et al.* (2006) estudaram a decomposição do ácido esteárico ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) utilizando a temperatura máxima de 400 °C, e encontraram dois produtos majoritários: $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ e $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$. Os autores observaram que houve uma menor decomposição do ácido esteárico quando comparado à reação de pirólise do mesmo ácido livre de água, uma vez que houve uma maior formação do alceno do que do alceno. Quando os autores adicionaram NaOH como catalisador houve um aumento no rendimento da

reação de descarboxilação, formando como produtos principais o alceno C₁₇ e o CO₂. Já quando foram utilizados óxidos como catalisador (CeO₂, Y₂O₃ e ZrO₂) os principais produtos obtidos foram o alceno C₁₆ e o CO₂.

De acordo com KUMAR *et al.* (2018), condições como temperatura, pressão, tamanho da partícula e tempos de reação influenciam na conversão da biomassa. A liquefação da biomassa costuma ser endotérmica a baixas temperaturas e se torna exotérmica a altas temperaturas. Dessa forma, a conversão da biomassa aumenta com a temperatura, até chegar a um ponto onde começa a ter uma supressão da liquefação. Acredita-se que uma faixa de temperatura entre 300 a 350 °C resultará em um maior rendimento do biocombustível.

III.7.5.1 Catalisadores

Alguns estudos foram realizados a respeito dos catalisadores utilizados para os processos hidrotérmicos. HUO *et al.* (2015) conseguiram um rendimento de 73,8% utilizando um catalisador de Ni com o Zn como redutor nos poros do catalisador para converter celulose a metano sob condições hidrotérmicas (325 °C). A reação é mostrada na figura abaixo:

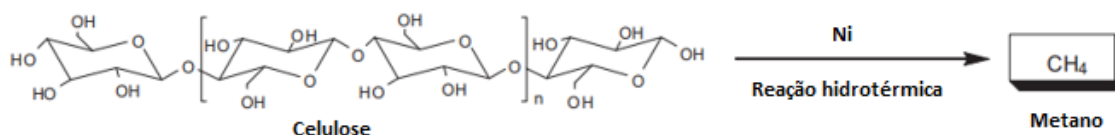


Figura III-21 Reação de formação de metano a partir da celulose (HUO *et al.*, 2015)

Como já mencionado, WATANABE *et al.* (2006) utilizaram catalisadores básicos como o NaOH e o KOH e também utilizaram catalisadores óxidos (CeO₂, Y₂O₃ e ZrO₂), que possuem sítios ácidos e básicos em sua superfície, para avaliar a descarboxilação do ácido esteárico (Figura III-22). Quando os autores utilizaram o hidróxido de sódio ou potássio como catalisador, observaram que houve uma descarboxilação monomolecular, levando à formação principal do alceno C₁₇, enquanto que quando utilizaram os óxidos,

houve uma formação majoritária do alceno C_{16} , conforme mostra a figura abaixo.

Metais como rutênio, ródio e níquel se mostraram catalisadores bem ativos (KNEZ *et al.*, 2018).

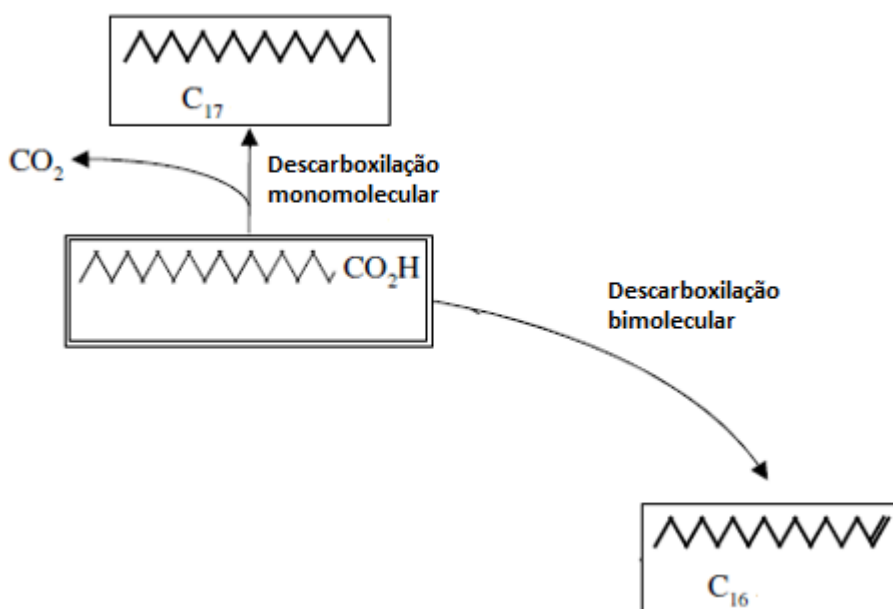


Figura III-22 Descarboxilação do ácido esteárico (adaptado de WATANABE *et al.*, 2006)

MINOWA e OGI (1998) mostraram uma boa conversão da celulose a partir da reação de gaseificação quando utilizaram o níquel como catalisador.

ELLIOT *et al.* (1994) obtiveram boas conversões em seus experimentos quando utilizaram o Ni-0750 (48% de níquel suportado em alumina) e o Ni Raney como catalisadores.

III.7.5.2 Matérias-primas

Alguns dos óleos vegetais que podem ser utilizados no processo hidrotérmico para a produção de biocombustíveis são:

- Óleo de mamona: esse óleo contém de 80 a 90% de um ácido graxo hidroxilado, conhecido como ácido ricinoleico, e por volta de 10% de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente os ácidos oléico e linoléico (KEERA *et al.*, 2018). O óleo de mamona

também pode apresentar pequenas quantidades de ácido esteárico e ácido palmítico. A tabela abaixo contém a faixa de composição média dos ácidos graxos para o óleo de mamona.

Tabela III-4 Composição do óleo de mamona

Nome do ácido	Faixa de Composição Média
Ácido ricinoleico	80 a 90%
Ácido oleico	2 a 6 %
Ácido linoleico	1 a 5%
Ácido linolênico	0,5 a 1%
Ácido esteárico	0,5 a 1%
Ácido palmítico	0,5 a 1%

- Óleo de coco: esse tipo de óleo é composto por ácidos graxos saturados (mais de 80%) e ácidos graxos insaturados. Os principais ácidos graxos saturados presentes no óleo de coco são: ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico e ácido esteárico. E os ácidos graxos insaturados são: ácido oléico e ácido linoleico. O óleo de coco é rico em ácido láurico, com uma concentração acima de 40% (MEDEIROS *et al.*, 2013). A tabela abaixo contém a faixa de composição média dos ácidos graxos para o óleo de coco.

Tabela III-5 Composição do óleo de coco

Nome do ácido	Faixa de Composição Média
Ácido cáprico	6 a 10%
Ácido láurico	44 a 52%
Ácido mirístico	13 a 19%
Ácido palmítico	8 a 11%
Ácido esteárico	1 a 3%
Ácido oleico	5 a 8%
Ácido linoleico	0 a 2,5%

- Borra ácida de palma: é formada no processo de refinamento do óleo bruto de palma, com o objetivo de diminuir sua acidez. Os principais ácidos graxos presentes são: ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linoléico e ácido araquídico. Os óleos em maior quantidade são o palmítico e o oléico, correspondendo a aproximadamente 80% de composição (DA SILVA, 2013). A tabela abaixo contém a faixa de composição média dos ácidos graxos para o óleo da borra ácida de palma.

Tabela III-6 Composição do óleo de palma

Nome do ácido	Faixa de Composição Média
Ácido láurico	0 a 0,4%
Ácido palmítico	35 a 47%
Ácido esteárico	3,5 a 4,5%
Ácido oleico	36 a 47%
Ácido linoleico	6,5 a 15%
Ácido araquídico	0 a 1%

IV. Materiais e métodos

De modo a identificar o efeito de cada variável na obtenção dos produtos, assim como identificar a melhor condição operacional, montou-se uma tabela variando todas as variáveis experimentais. Os mesmos encontram-se na Tabela IV-1.

Tabela IV-1 Planejamento experimental

	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Catalisador (% m/m)
Experimento 1	390	6	7,5
Experimento 2	390	1	7,5
Experimento 3	350	6	7,5
Experimento 4	350	1	7,5
Experimento 5	390	3,5	10
Experimento 6	390	3,5	5
Experimento 7	350	3,5	10
Experimento 8	350	3,5	5
Experimento 9	370	6	10
Experimento 10	370	6	5
Experimento 11	370	1	10
Experimento 12	370	1	5
Experimento 13	390	6	10
Experimento 14	390	1	10
Experimento 15	390	3,5	7,5
Experimento 16	390	6	5
Experimento 17	390	1	5
Experimento 18	370	3,5	10
Experimento 19	370	6	7,5
Experimento 20	370	1	7,5
Experimento 21	370	3,5	5
Experimento 22	350	6	10
Experimento 23	350	1	10
Experimento 24	350	3,5	7,5
Experimento 25	350	6	5
Experimento 26	350	1	5
Experimento 27	370	3,5	7,5

Para a realização dos experimentos foi utilizado um reator tubular aço inoxidável com capacidade de 1,25 mL, feito sob medida (Figura IV-1). Dentro do reator é adicionado o óleo vegetal, o catalisador (Níquel Raney) e água

destilada, nessa ordem. O óleo vegetal é adicionado dentro do reator com auxílio de uma pipeta automática de 1000 microlitros. O catalisador é pesado na balança analítica junto a um funil. Com ele pesado, adiciona-se água, utilizando uma pipeta automática de 100 microlitros em cima do catalisador para ajudar a carregá-lo para dentro do reator. Assim, utilizando esse método evitamos perdas do catalisador lavando o funil com a quantidade exata de água destilada que se utiliza no experimento.

Após a montagem do reator ele é aquecido dentro de um forno tubular até a temperatura de 350 °C, 370 °C ou 390 °C, a depender do experimento. O termopar do forno é colocado mais ao centro possível do reator e envolvido junto ao mesmo com papel alumínio, de maneira a manter o termopar junto ao reator ao longo de todo o experimento. Assim, pode-se garantir que a temperatura medida é próxima a temperatura dentro do reator. A entrada do reator também é envolvida com papel alumínio para evitar perdas de calor para o ambiente e assim menores oscilações na temperatura. Após a reação o reator é retirado e deixado resfriar até temperatura ambiente.

Uma vez a temperatura ambiente, o reator é aberto com auxílio de ferramentas manuais para que o produto possa ser extraído. A extração do produto dentro do reator é realizada com diclorometano que solubiliza o produto formado. O reator é lavado três vezes com 400 microlitros de diclorometano e com auxílio de uma pipeta pasteur a solução é retirada e condicionada em um frasco de vidro que é identificado.

O reator é pesado em 4 momentos:

1. Antes da adição dos reagentes
2. Depois da adição dos reagentes
3. Depois de resfriado após a reação
4. Depois da extração dos produtos

As pesagens 2 e 3 nos garantem que não houve vazamentos durante a reação no forno. As pesagens 1 e 4 garantem que todo o produto foi extraído.

Com a finalidade de encontrar um padrão na produção de hidrocarbonetos, o experimento foi realizado variando temperatura, quantidade de catalisador e tempo de residência, como mostra a tabela IV-1. Nas figuras abaixo são apresentadas, respectivamente, uma visão do reator montado e do forno utilizado.

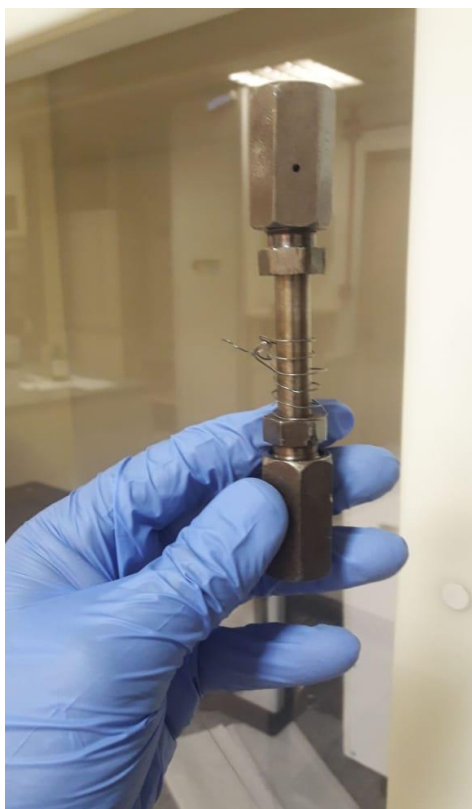


Figura IV-1 Reator montado



Figura IV-2 Controlador e forno tubular.

Após a extração do produto do reator é necessário separar o produto formado do catalisador. Utiliza-se uma pipeta pasteur sem ponta para montar a coluna de extração (Figura IV-3), algodão extraído, sílica ativada e diclorometano. O algodão é extraído para não contaminar o produto da reação com compostos orgânicos que estão presentes no algodão e a sílica é levada a estufa por, no mínimo, 12 horas a 110 °C para ativá-la.

O algodão extraído é colocado na pipeta pasteur sem ponta até a extremidade de modo a deixá-lo bem compacto, em seguida prepara-se uma emulsão adicionando 800 microlitros de diclorometano a 1,5 g de sílica ativada, que com auxílio de uma pipeta pasteur transfe-se para a pipeta com o algodão; Imediatamente adiciona-se o produto extraído do reator à coluna; como há duas fases (água e diclorometano) prioriza-se extrair a fase apolar em um primeiro momento, uma vez que a água é absorvida pela sílica, deixando-a por último.

O produto da extração é condicionado em um frasco etiquetado e de peso definido. Esse mesmo frasco é colocado aberto na capela para evaporar o diclorometano presente para posterior análise do produto obtido.

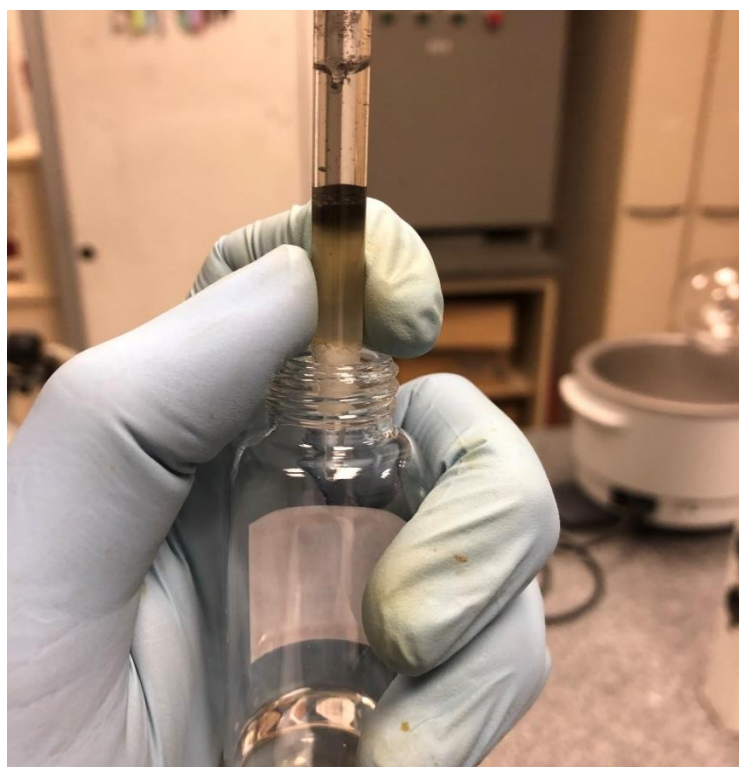


Figura IV-2 Coluna de extração e frasco etiquetado.

Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa utilizando espectrômetro de massas no laboratório LADETEC (IQ-UFRJ).

V. Resultados e Discussões

Os cromatogramas referentes a todos os experimentos, assim como a tabela com a identificação dos compostos, se encontram no Apêndice A.

Analizando esses cromatogramas, é possível identificar a formação de hidrocarbonetos com variados tamanhos de cadeia. Esse fenômeno pode ser explicado pelo craqueamento térmico e reação de descarboxilação dos ácidos graxos, formando hidrocarbonetos mais leves. Hossain *et al.* (2017) estudaram a conversão do ácido oleico em biocombustíveis. Os autores observaram a formação de hidrocarbonetos mais leves pela decomposição térmica do ácido esteárico, além da formação de gases como CO, CO₂ e H₂. O H₂ seria responsável pela hidrogenação do ácido oleico, formando o ácido esteárico. E o ácido esteárico resultante seria submetido a uma reação de descarboxilação, formando heptadecano e CO₂. Esse processo é ilustrado pela Figura V-1:

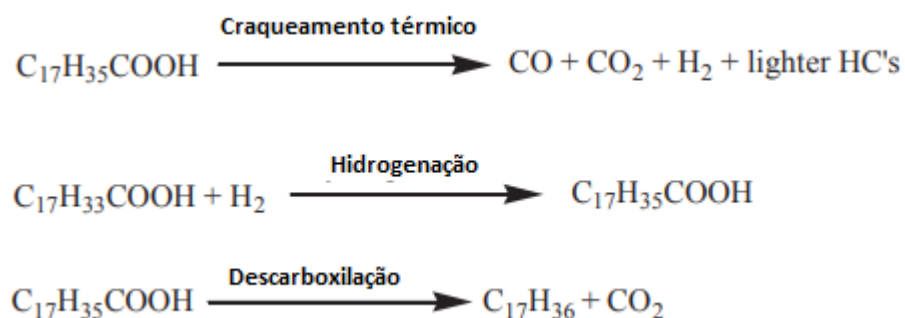


Figura V-1 Esquema reacional do ácido oleico

As cetonas encontradas podem ser formadas a partir de ácidos. Duas moléculas de ácidos reagem formando uma cetona, água e CO₂. Normalmente com catalisadores básicos.

V.1 Efeito da massa de catalisador

Para avaliar o efeito da quantidade de catalisador na formação dos produtos, manteve-se o tempo de reação e a temperatura da reação constantes, variando-se apenas a massa de catalisador.

V.1.1 Temperatura de 350 °C e tempo de reação de 1 hora

Foram comparados os experimentos 26 (5% de catalisador), 4 (7,5% de catalisador) e 23 (10% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 350 °C e com tempo de reação de 1 hora. Foi possível observar que o experimento 23, que possui uma maior quantidade de catalisador dentre os três analisados, apresentou mais produtos descarboxilados e uma maior conversão de dos ácidos graxos, uma vez que foi possível identificar hidrocarbonetos e cetonas que não estavam presentes no cromatograma do experimento 26, como o tridecano, tetradecano, 7-pentanona, entre outros. Isso mostra que a reação de descarboxilação dos ácidos graxos ocorreu em maior extensão. No entanto, o experimento 4, que também possui uma maior quantidade de catalisador do que o experimento 26, apresentou uma menor seletividade para a reação de descarboxilação, uma vez que não foi possível observar hidrocarbonetos e cetonas que estavam presentes no cromatograma do experimento 26, como o pentadecano, hexadecano e a 7-heptadecanona.

V.1.2 Temperatura de 350 °C e tempo de reação de 3,5 horas

Foram comparados os experimentos 8 (5% de catalisador) e 7 (10% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 350 °C e com tempo de reação de 3,5 horas. Foi possível observar que o experimento 7, que possui uma maior quantidade de catalisador entre os dois analisados, apresentou mais produtos descarboxilados e uma maior conversão de dos ácidos graxos, uma vez que possível identificar hidrocarbonetos e cetonas que não estavam presentes no cromatograma do experimento 8, como o tridecano, tetradecano, 7-pentanona, entre outros. Além disso, também é possível observar que os

ácidos que estavam presentes no cromatograma do experimento 8 não estão presentes no experimento 7. Isso mostra que as reações de descarboxilação dos ácidos graxos acontecem em maior extensão.

V.1.3 Temperatura de 350 °C e tempo de reação de 6 horas

Foram comparados os experimentos 25 (5% de catalisador), 3 (7,5% de catalisador) e 22 (10% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 350 °C e com tempo de reação de 6 horas. Foi possível observar que o experimento 3, que possui uma quantidade de catalisador intermediária aos três analisados, apresentou mais produtos descarboxilados, uma vez que foi possível identificar o composto dodecano, que não estava presente no cromatograma do experimento 25. Por outro lado, o experimento 22, que possui a maior quantidade de catalisador dentre os três analisados, possui uma menor seletividade para as reações de descarboxilação, uma vez que foi possível identificar vários compostos ácidos que não estavam presentes nos cromatogramas dos experimentos 25 e 3.

V.1.4 Temperatura de 370 °C e tempo de reação de 1 hora

Foram comparados os experimentos 12 (5% de catalisador), 20 (7,5% de catalisador) e 11 (10% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 370 °C e com tempo de reação de 1 hora. Foi possível observar que os experimentos 20 e 11 mostraram seletividades muito parecidas, uma vez que apresentaram praticamente os mesmos produtos. Além disso, os experimentos 20 e 11 apresentaram mais produtos descarboxilados e uma maior conversão dos ácidos graxos, uma vez que foi possível observar hidrocarbonetos e cetonas que não estavam presentes no experimento 12, como o tridecano, tetradecano, hexadecanona, entre outros. Isso mostra que as reações de descarboxilação ocorreram em maior extensão.

V.1.5 Temperatura de 370 °C e tempo de reação de 3,5 horas

Foram comparados os experimentos 21 (5% de catalisador) e 18 (10% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 370 °C e com tempo de reação de 3,5 horas. Foi possível observar que o experimento 18, que possui uma maior quantidade de catalisador entre os dois analisados, apresentou uma maior conversão dos ácidos graxos, uma vez que foi possível identificar cetonas que não estavam presentes no cromatograma do experimento 21, como a tetradecanona, pentadecanona, hexadecanona, entre outros. Além disso, também é possível observar que os ácidos que estavam presentes no cromatograma do experimento 18 não estão presentes no experimento 21, como os ácidos hexanóico, heptanóico, oleico, entre outros. Isso mostra que a conversão dos ácidos graxos acontece em maior extensão.

V.1.6 Temperatura de 370 °C e tempo de reação de 6 horas

Foram comparados os experimentos 9 (5% de catalisador), 19 (7,5% de catalisador) e 10 (10% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 370 °C e com tempo de reação de 6 horas. Analisando os cromatogramas, foi possível observar que, para essa condição, a variação da massa do catalisador pouco influenciou na seletividade da reação de descarboxilação, uma vez que todos os três cromatogramas apresentaram os mesmos produtos. Cabe-se ressaltar que os únicos produtos encontrados foram hidrocarbonetos e cetonas, mostrando que a conversão dos ácidos graxos foi bem-sucedida.

V.1.7 Temperatura de 390 °C e tempo de reação de 1 hora

Foram comparados os experimentos 17 (5% de catalisador), 2 (7,5% de catalisador) e 14 (10% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 390 °C e com tempo de reação de 1 hora. Foi possível observar que o experimento 14, que possui uma maior quantidade de catalisador dentre os três analisados, apresentou mais produtos descarboxilados, uma vez que possível

identificar o hidrocarboneto dodecano, que não estava presente no cromatograma do experimento 17. Além disso, foi possível identificar o desaparecimento dos ácidos octanóico, nonanóico, entre outros. Isso mostra que a reação de descarboxilação dos ácidos graxos ocorreu em maior extensão. No entanto, o experimento 2, que também possui uma maior quantidade de catalisador do que o experimento 17, apresentou uma menor seletividade para a reação de descarboxilação, uma vez que não foi possível observar hidrocarbonetos e cetonas que estavam presentes no cromatograma do experimento 17, como o tridecano, tridecanona e a tetrdecanona.

V.1.8 Temperatura de 390 °C e tempo de reação de 3,5 horas

Foram comparados os experimentos 6 (5% de catalisador), 15 (7,5% de catalisador) e 5 (10% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 390 °C e com tempo de reação de 3,5 horas. Foi possível observar que o experimento 15, que possui uma quantidade de catalisador intermediária dentre os três analisados, apresentou mais produtos descarboxilados, uma vez que possível identificar compostos que não estavam presentes no experimento 6 e 5, como o dodecano e o 2,6,10-trimetilpentadecano. Por outro lado, o experimento 5, que possui a maior quantidade de catalisador dentre os três analisados, mostrou uma menor seletividade para as reações de descarboxilação quando comparado ao experimento 15, porém apresentou uma maior seletividade quando comparado ao experimento 6.

V.1.9 Temperatura de 390 °C e tempo de reação de 6 horas

Foram comparados os experimentos 16 (5% de catalisador) e 1 (7,5% de catalisador), todos realizados em uma temperatura de 390 °C e com tempo de reação de 6 horas. Analisando os cromatogramas, foi possível observar que, para essa condição, a variação da massa do catalisador pouco influenciou na seletividade da reação de descarboxilação, uma vez que todos os dois cromatogramas apresentaram praticamente os mesmos produtos. Cabe-se ressaltar que os únicos produtos encontrados foram hidrocarbonetos e cetonas,

mostrando que a reação de descarboxilação dos ácidos graxos foi bem-sucedida.

V.2 Efeito da temperatura

A temperatura em que ocorre a reação foi uma das condições avaliadas, uma vez que ela influencia no rendimento e na composição dos produtos. Manteve-se a quantidade de catalisador e tempo de reação constante para compararmos apenas o efeito da temperatura no experimento realizado.

V.2.1 Catalisador 5% e tempo de reação de 1 h

Foram comparados os experimentos 26 (350 °C), 12 (370 °C) e 17 (390 °C), todos realizados com 5% de catalisador e tempo de 1 h de reação. Analisando os cromatogramas foi possível observar que o aumento da temperatura nessas condições favoreceu a reação de craqueamento térmico e descarboxilação dos ácidos graxos, uma vez que foi possível observar hidrocarbonetos e cetonas que não estavam presentes nos experimentos 26 e 12, como o tridecano, tetradecano e 7-tridecanona. Em 2018, Hossain *et al.* (2018) obtiveram resultados semelhantes. Com o aumento de temperatura de 300 °C para 400 °C a conversão aumentou de 32% para 91% nos experimentos na presença de catalisador. Assim, temperaturas mais altas favorecem um maior grau de descarboxilação dos ácidos presentes.

V.2.2 Catalisador 7,5% e tempo de reação de 1 h

Foram comparados os experimentos 4 (350 °C), 20 (370 °C) e 2 (390 °C), todos realizados com 7,5% de catalisador e tempo de 1 h de reação. Analisando os cromatogramas foi possível observar que o aumento de temperatura de 350 °C para 370 °C, favoreceu a conversão de ácidos graxos, uma vez que foi possível observar a formação de hidrocarbonetos e cetonas que não estavam presentes no experimento 4, como o tridecano e a 7-tridecanona. No entanto, quando aumentou a temperatura para 390 °C,

observou-se uma menor conversão dos ácidos graxos, uma vez que não foi possível observar hidrocarbonetos e cetonas que estavam presentes no experimento 20.

V.2.3 Catalisador 10% e tempo de reação de 1h

Foram comparados os experimentos 23 (350 °C), 11 (370 °C) e 14 (390 °C), todos realizados com 10% de catalisador e tempo de 1 h de reação. Analisando os cromatogramas foi possível observar que os experimentos 23 e 11 apresentaram praticamente o mesmo cromatogramas. Ao aumentar a temperatura para 390 °C, foi possível observar uma maior extensão das reações de descarboxilação, uma vez que a maioria dos ácidos graxos não estavam presentes no cromatogramas. Além disso, foi possível identificar o composto dodecano, que não estava presente nos outros dois experimentos. Em 2018, Hossain *et al.* (2018) obtiveram resultados semelhantes. Com o aumento de temperatura de 300 °C para 400 °C a conversão aumentou de 32% para 91% nos experimentos na presença de catalisador. Assim, temperaturas mais altas favorecem um maior grau de descarboxilação dos ácidos presentes.

V.2.4 Catalisador 5% e tempo de reação de 3,5h

Foram comparados os experimentos 8 (350 °C), 21 (370 °C) e 6 (390 °C), todos realizados com 5% de catalisador e tempo de 3,5 h de reação. Analisando os cromatogramas foi possível observar a mesma tendência do item anterior onde os experimentos 8 e 21 apresentaram uma maior quantidade de compostos e o experimento 6 apresentou uma maior seletividade apresentando apenas hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano e 7-heptadecanona.

V.2.5 Catalisador 10% e tempo de reação de 3,5h

Foram comparados os experimentos 7 (350 °C), 18 (370 °C) e 5 (390 °C), todos realizados com 10% de catalisador e tempo de 3,5 h de reação.

Analizando os cromatogramas foi possível observar que nessas condições o experimento 7 foi mais seletivo onde obtemos uma menor quantidade de compostos e em sua maioria hidrocarbonetos e cetonas.

V.2.6 Catalisador 5% e tempo de reação de 6 h

Foram comparados os experimentos 25 (350 °C), 10 (370 °C) e 16 (390 °C), todos realizados com 5% de catalisador e tempo de 6 h de reação. Analisando os cromatogramas foi possível observar esse conjunto de experimentos tem os cromatogramas mais semelhantes predominando a formação de hidrocarbonetos provavelmente pelo maior tempo de reação.

V.2.7 Catalisador 7,5% e tempo de reação de 6h

Foram comparados os experimentos 3 (350 °C), 19 (370 °C) e 1 (390 °C), todos realizados com 7,5% de catalisador e tempo de 6 h de reação. Analisando os cromatogramas foi possível observar a mesma tendência do conjunto de experimentos anterior, entretanto os experimentos 3 e 1 apresentaram hidrocarbonetos de cadeia menor como dodecano, tridecano e tetradecano.

V.2.8 Catalisador 10% e tempo de reação de 6h

Foram comparados os experimentos 22 (350 °C) e 9 (370 °C) ambos realizados com 10% de catalisador e tempo de 6 h de reação. Analisando os cromatogramas foi possível observar que no experimento 22 houve pouca seletividade e formação de ácidos e hidrocarbonetos de cadeia curta como tridecano, ácido nonanóico, tetradecano e ácido decanóico. Porém, ao aumentar a temperatura em 20 °C podemos observar a menor formação de ácidos o que evidencia um melhor desempenho.

V.3 Efeito do tempo de reação

Por último foi avaliado a influência do tempo na formação de produto. Mantiveram-se massa de catalisador e temperatura da reação constantes, variando apenas o tempo de reação. Avaliando os experimentos 8, 25, 26 percebemos que o aumento do tempo favoreceu as reações de craqueamento térmico e descarboxilação dos ácidos graxos. No experimento 25, que teve tempo de residência de 6 horas, há a formação de alcanos que não haviam sido formados em tempos menores como tridecano e o tetradecano, o que leva a crer que com o aumento do tempo compostos mais leves são formados. Além disso, percebe-se que com o tempo de 6 horas não há mais quantidades significativas de ácidos graxos já que não foram identificados pela cromatografia.

Os experimentos 6, 16 e 17 mostram a mesma tendência dos experimentos anteriores. Vale ressaltar que, devido a temperatura desses experimentos ter sido mais elevada, com o tempo de residência de 3,5 h não é mais observado ácido graxos, porém ainda há cetona. Já em 6 h essa cetona não aparece mais no cromatogramas, significando que ela foi hidrogenada e posteriormente desidratada. Esse comportamento pode ser corroborado pelos experimentos 1, 2 e 15, que apresentam o mesmo comportamento dos experimentos acima.

Assim, de modo geral, foi observado em todos os experimentos que o aumento do tempo de reação favoreceu as reações de hidrólise e descarboxilação dos ácidos graxos, formando assim um maior número de alcanos. Em 2018, Hossain *et al.* (2018) estudaram a descarboxilação do ácido oleico para a formação de combustível através de um reator contínuo e os resultados foram similares aos encontrados. A descarboxilação aumentou de 52% para 91% com o aumento do tempo espacial de 15 min para 2 h a 400 °C. Aumentando mais o tempo para 2,5 h não foi possível perceber um aumento da descarboxilação.

VI. Conclusões

Com os dados apresentados foi possível identificar a formação de hidrocarbonetos com cadeia na faixa do bioquerosene de aviação (C15 a C19). No entanto, em alguns experimentos, ainda foram identificados ácidos graxos e cetonas no final da reação. Dessa forma, seria importante uma etapa de separação, de modo a separar esses compostos dos hidrocarbonetos. Ao realizar a avaliação das variáveis na formação dos produtos, foi possível identificar que os experimentos 1, 2, 6, 7, 9, 10, 15, 19, 25 tiveram os melhores desempenhos, uma vez que não apresentaram ácidos carboxílicos no produto final, apenas hidrocarbonetos e cetonas. Isso mostra que a reação de descarboxilação foi bem-sucedida. Entretanto escolhemos como melhor o experimento 8 (370 °C, 6 horas de reação e 5% de catalisador), uma vez que foi a que apresentou a melhor formação de produtos como menor temperatura e menor quantidade de catalisador, o que configura uma maior economia de catalisador e energia.

Infelizmente, ao analisar as variáveis individualmente, não foi possível encontrar uma condição padrão para a formação de produtos, com exceção do tempo. Ao analisar essa última variável, foi possível identificar que quanto maior o tempo de reação, maior a extensão das reações de descarboxilação, uma vez que foram formados apenas hidrocarbonetos e cetonas de menor peso molecular.

VII. Sugestões para trabalhos futuros

Com intuito de avançar nas pesquisas relacionadas a produção de combustível renovável de aviação através de processos hidrotérmicos utilizando óleo de mamona é de grande importância a análise quantitativa das reações realizadas. A análise quantitativa dará informações quanto a conversão dos ácidos graxos e possibilitará ser feito uma análise estatística dos dados. Com essas informações será possível compreender melhor os efeitos da temperatura, tempo de reação e da quantidade de catalisador.

Além disso, seria imprescindível realizar uma etapa de isomerização dos hidrocarbonetos, uma vez que a maioria dos hidrocarbonetos formados foram de cadeia linear. Cabe ressaltar que os hidrocarbonetos de cadeia ramificada

são fundamentais para o bom escoamento do combustível, uma vez que os mesmos são responsáveis pela redução do ponto de congelamento.

VIII. Referências bibliográficas

ABADIE, E. D. Processos de refino. Apostila, UnicenP, 2002. Disponível em <http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/ENG%20504%20_%20Processos%20Qu%C3%ADmicos/literaturas/Apostilas%20Petrobr%C3%A1s/processos%20derrefino.pdf>. Acesso em: 02/08/2019

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2019. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/5123-publicadas-novas-resolucoes-da-anp-sobre-combustiveis-de-aviacao>>. Acesso em 31/07/2019.

AIR TRANSPORT ACTION GROUP, 2019. Disponível em <<https://www.atag.org/facts-figures.html>>. Acesso em: 31/07/2019

AKHTAR J.; AISHAH N. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 15, p. 1615-1624, 2011.

Assistência Técnica da Petrobras, 2014. Apostila. Disponível em: <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/QAV-Informa%C3%A7%C3%B5es-T%C3%A9cnicas-v.1.3-29.pdf>>. Acesso em: 01/08/2019

BAHRI, S.; VENEZIA, A.M.; UPADHYAYULA, S. Utilization of greenhouse gas carbon dioxide for cleaner Fischer-Tropsch diesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 1013-1024, 2019.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2019. Disponível em <<http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico>>

470/Relat%C3%B3rio%20S%C3%ADntese%20BEN%202019%20Ano%20Base%202018.pdf>. Acesso em: 31/07/2019.

BRUNNER, G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 373-381, 2009.

CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; BUFFI, M.; TACCONI, D. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy**, v. 136, p. 767-774, 2014.

DA SILVA, O. L. Avaliação do potencial da borra ácida de óleo de palma para obtenção de biocombustível alternativo. Tese de pós-graduação, UFAM, Amazonas, 2013.

DARDA, S., PAPALAS, T., ZABANIOTOU, A. Biofuels journey in Europe: Currently the way to low carbon economy sustainability is still a challenge. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 575-588, 2019.

Davis R, Biddy M, Tan E, Tao L, Jones S. Biological conversion of sugars to hydrocarbons technology pathway. Office **Sci Tech Inf Tech Rep**, 2013.

DE SOUZA, L. M.; MENDES, P. A.; ARANDA, D. G. Assessing the current scenario of the Brazilian biojet market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, p. 426-438, 2018.

DO BRASIL, N.; ARAÚJO, M.; DE SOUSA, E. Processamento de Petróleo e Gás. 2a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

ELLIOT, D. C.; PHELPS, M. R.; SEALOCK, L. J.; BAKER, E. G. Continuous-Flow Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 33, p. 566-574, 1994.

FAHIM, M. A.; TAHER, A. A.; ELKILANI, A. Introdução ao refino de petróleo, 2012.

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, especificações, características de qualidade. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GOLLAKOTA, A. R.; KISHORE, N. GU, S.; A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1378-1392, 2018.

HUO, Z. B.; LIU, J. K.; YAO, G. D.; ZENG, X.; LUO, J.; JIN, F. M. Efficient Hydrothermal conversion of cellulose into methane over porous Ni catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 36-41, 2015.

HOSSAIN, M. Z.; CHOWDHURY, M. B. I.; JHAWAR, A. K.; XU, W. Z. Continuous low pressure decarboxylation of fatty acids to fuel-range hydrocarbons with *in situ* hydrogen production. **Fuel**, v. 212, p. 470-478, 2018.

INTERNATIONAL AIR TRANSPORT ASSOCIATION, 2019. Disponível em <https://www.iata.org/pressroom/facts_figures/fact_sheets/Documents/fact-sheet-greentaxation.pdf>. Acesso em: 31/07/2019

IOAVASSO, V. F. Bioquerosene de aviação: panorama e perspectivas do biocombustível. Trabalho final de conclusão de curso, UNICAMP, São Paulo, 2015.

JARULLAH, A. T.; MUJTABA, I. M.; WOOD, A. S. Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 5, p. 859–871, 2011.

KNEZ, Z.; KNEZ, M.H.; COLNIK, M.; SKERGET, M. Chemicals and value added compounds from biomass using sub- and supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 591-602, 2018.

KEERA, S.T.; EL SABAGH, S.M.; TAMAN, A.R. Castor Oil Biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, p. 979-984, 2018.

KERAMATI, N.; MOHEB, A.; EHSANI, M. Effect of operating parameters on NaOH recovery from waste stream of Merox tower using membrane systems: Electrodialysis and electrodeionization processes. **Desalination**, v. 259, p. 97-102, 2010.

KOINSTINEN, K., UPHAM, P., BOGEL, P. Stakeholder signalling and strategic niche management: The case of aviation biokerosene. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 72-81, 2019.

KUMAR, M.; OLAJIRE, A. O.; KUMAR, A.; A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1742-1770, 2018.

LEITÃO, A.; COSTA, C.; RODRIGUES, A. Studies on the impregnation step of the Merox process. **Chemical Engineering Science**, v. 42, p. 2291-2299, 1987.

MAGALHÃES, B. Avaliação catalítica da hidrodessulfurização simultânea de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno utilizando catalisador NiMoP/Al₂O₃. Trabalho final de curso, EQ-UFRJ, Rio de Janeiro, 2019.

MEDEIROS, J. R.; SANTOS, J. M.; SANTOS, M. F.; OLIVEIRA, J. C. Caracterização química e físico-química do óleo de coco extra virgem. Apostila, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, Paraíba, 2013. Disponível em: <<http://annq.org/eventos/upload/1362423693.pdf>>. Acesso em: 18/08/2019.

MELLO, M. D.; BRAGGIO, F. A.; MAGALHÃES, B. C.; SILVA, M. A. P.; ZOTIN, J. L. Effects of Phosphorus Content on Simultaneous Ultradeep HDS and HDN Reactions over NiMoP/Alumina catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 37, p. 10287–10299, 2017.

MINOWA, T.; OGI, T. Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst. **Catalysis Today**, v. 45, p. 411-416, 1988.

PERLINGEIRO, C. A. Biocombustíveis no Brasil: Fundamentos, aplicações e perspectivas. 1a ed. Rio de Janeiro: Acta, 2014.

PETERSON, A.; VOGEL, F.; LACHANCE, R.P.; FROLING, M.; ANTAL, M.J.; TESTER, J.W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. **Energy & Environmental Science**, 2008.

RAMIREZ, J. A.; BROWN, R. J.; RAINEY, T. J. A Review of Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Properties and Prospects for Upgrading to Transportation Fuels. **Energies**, v. 8, p. 6765-6794, 2015.

REZAEI, E.; DZURYK, S.; Techno-economic comparison of reverse water gas shift reaction to steam and dry methane reforming reactions for syngas production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 144, p. 354-369, 2019.

ROITMAN, T. Perspectivas e propostas de inserção de bioquerosene de aviação no transporte aéreo de passageiros no Brasil. Dissertação de Mestrado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2018.

SILVA, L.; FREITAS, M.; TERRA, L.; COUTINHO, ANA.; PASSOS, F. Preparation of CuO/ZnO/Nb₂O₅ catalyst for the water-gas shift reaction. **Catalysis Today**, 2018.

SONAL; PANT, K.K.; UPADHYAYULA, S. Synthesis of C₅+ hydrocarbons from low H₂/CO ratio syngas over sílica supported bimetallic Fe-Co catalyst. **Catalysis Today**, v. 291, p. 133-145, 2017.

TAYLOR, J.D.; JENNI, M.M.; PETTERS, M.W. Dehydration of fermented isobutanol for the production of renewable chemicals and fuels. **Topics in catalysis**, v. 53, p. 1224-1230, 2010.

VERMA D.; KUMAR, R.; RANA, B.S.; SINHA, A.K. Aviation fuel production from lipids by a single-step route using hierarchical mesoporous zeolites. **Energy Environ Sci**, 2011.

WATANABE, M.; LIDA, T.; INOMATA, H. Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water. **Energy Conversion and Management**, v. 47, i. 18-19, p. 3344-3350, 2006.

WEI, H.; LIU, W.; CHEN, X.; YANG, Q.; LI, J.; CHEN, H. Renewable bio-jet production for aviation: A review. **Fuel**, v. 254, 2019.

YANG Y, WANG Q, ZHANG X, WANG L, LI G. Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphidedNiW/SiO₂–Al₂O₃. **Fuel Process Technol**, 2013.

ZHAO, X.; SUN, X.; CUI, X.; LIU, D. Production of biojet fuels from biomass, 2019.

IX. Apêndice

A. Cromatogramas dos experimentos com suas identificações

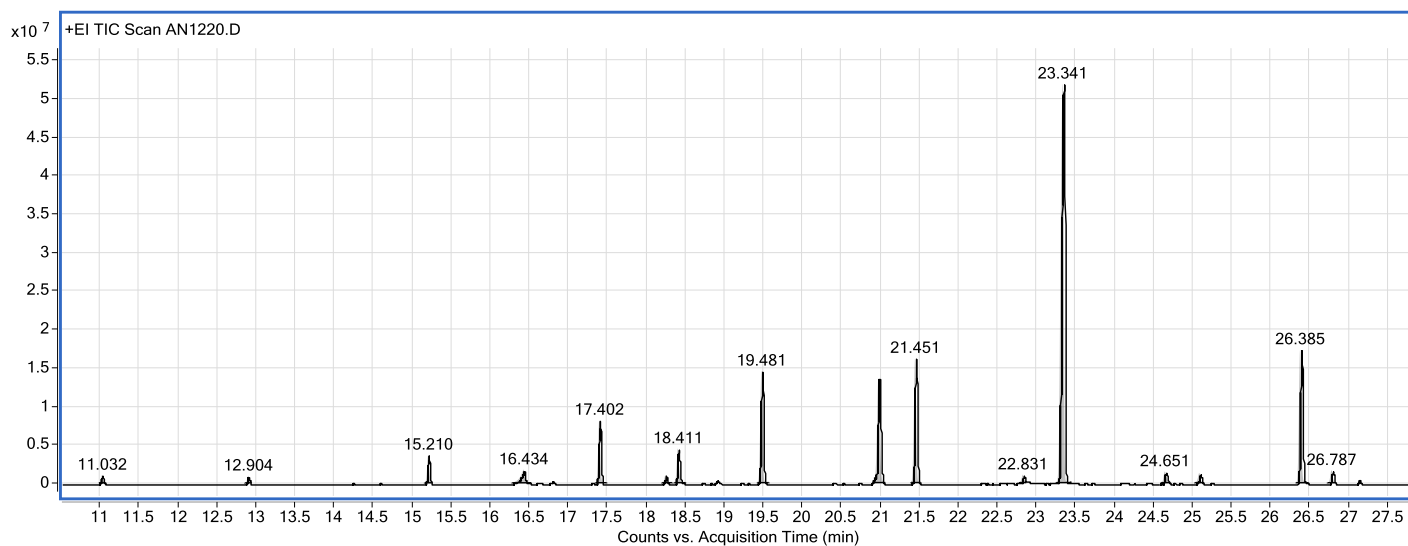


Figura VIII-1 Cromatograma do Experimento 1

Tabela VIII-1 Identificação dos compostos do Experimento 1

Composto	RT	Match
Derivatizante	11,032	
Dodecano	12,904	903
Tridecano	15,21	914
Não Identificou	16,434	Match menor 700
Tetradecano	17,402	921
Não identificou	18,252	Match menor 700
Padrão interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,411	
Pentadecano	19,481	923
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,981	
Hexadecano	21,451	915
7-Pentadecanona	22,831	816
Heptadecano	23,341	909
2Hexadecanona	24,651	780
Octadecano	25,091	894
7-Heptadecanona	26,385	883
Nonadecano	26,787	888

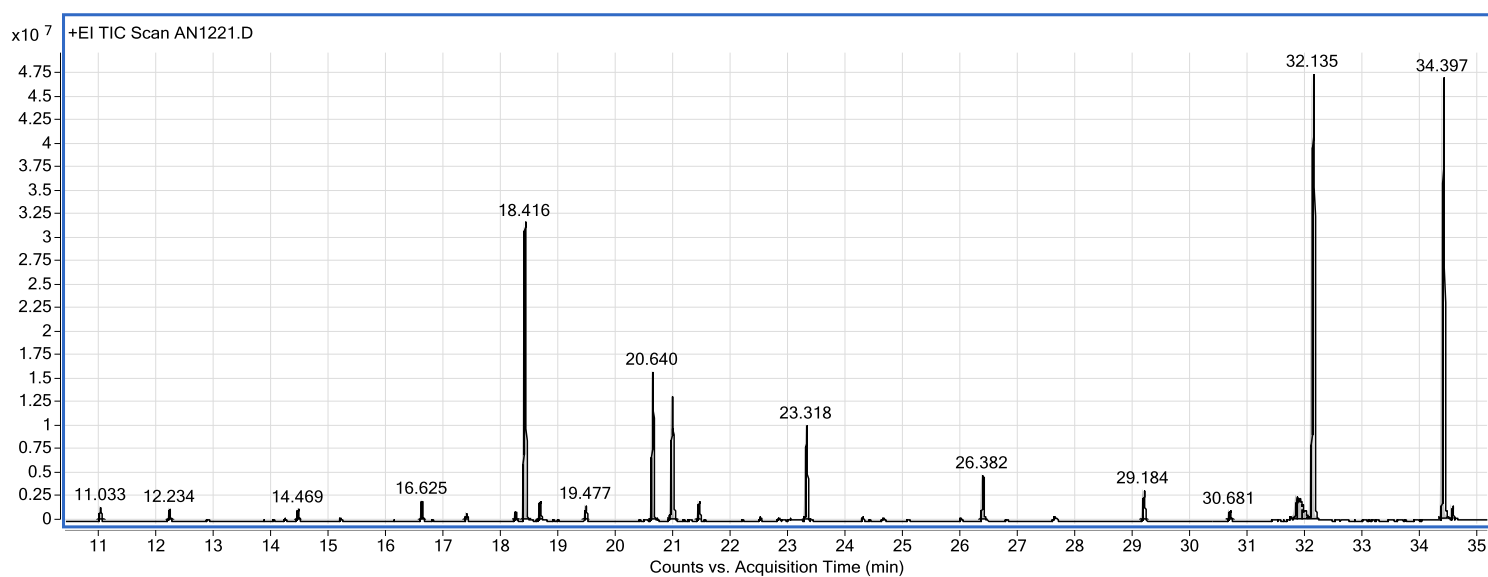


Figura VIII-2 Cromatograma do Experimento 2

Tabela VIII-2 Identificação dos compostos do Experimento 2

Composto	RT	Match
Derivatizante	11,033	
Ácido Heptanóico	12,234	743
Ácido Octanóico	14,469	896
Ácido Nonanóico	16,625	879
Tetradecano	17,401	895
Não identificou	18,254	Match menor 700
Padrão Interno - Ácido decanóico Deuterado	18,416	
Ácido Decanóico	18,68	894
Pentadecano	19,477	901
Ácido Undecanóico	20,64	716
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,979	
Hexadecano	21,445	908
Heptadecano	23,318	915
7-Heptadecanona	26,382	872
Ácido Hexadecanóico	29,184	877
Ácido Heptadecanóico	30,681	873
Ácido Oleico	31,852	924
Ácido Oleico	31,899	915
Ácido Oleico	31,98	
Ácido Esteárico	32,135	761
Ácido 12-Oxo- Octanodecanóico	34,397	721
Ácido eicosanóico	34,552	680

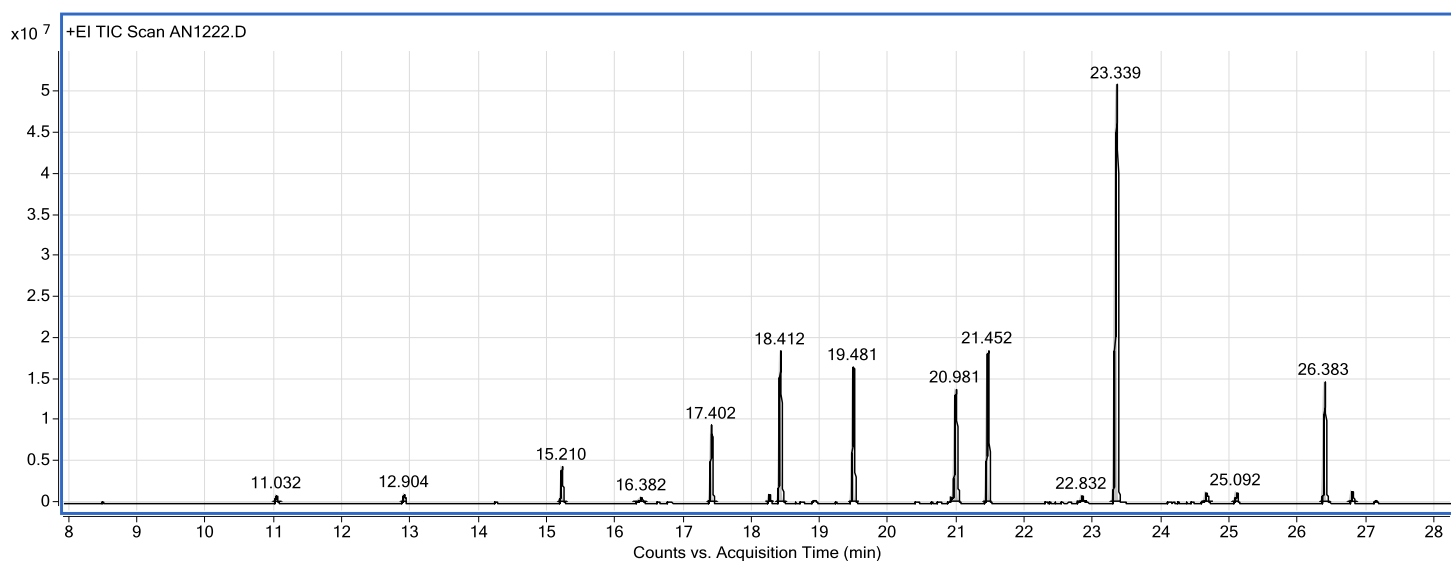


Figura VIII-3 Cromatograma do Experimento 3

Tabela VIII-3 Identificação dos compostos do Experimento 3

Composto	RT	Match
Derivatizante	11,032	
Dodecano	12,904	882
Tridecano	15,21	887
Não identificou	16,382	Match menor 700
Tetradecano	17,402	929
Não identificou	18,253	Match menor 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,412	
Pentadecano	19,481	905
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,981	
Hexadecano	21,452	921
7-Pentadecanona	22,832	842
Heptadecano	23,339	912
7-Hexadecanona	24,651	
Octadecano	25,092	880
7-Heptadecanona	26,383	875
Nonadecano	26,787	888

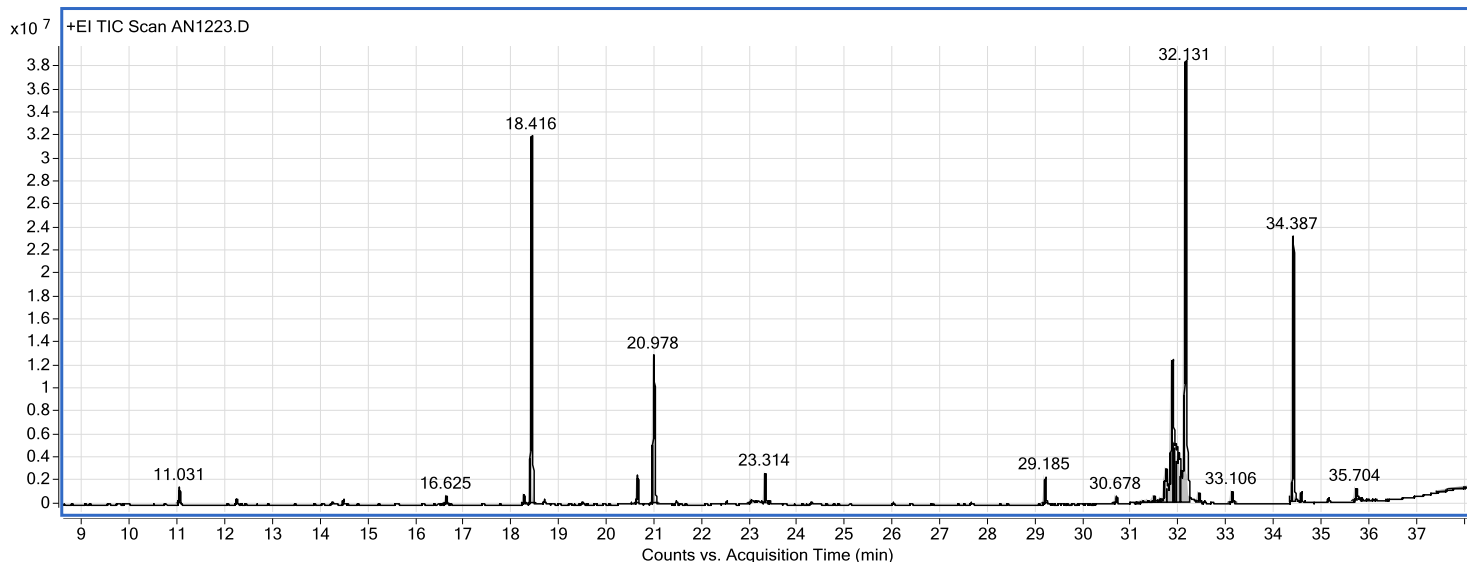


Figura VIII-4 Cromatograma do Experimento 4

Tabela VIII-4 Identificação dos compostos do Experimento 4

Composto	RT	Match
Derivatizante	11,031	
Ácido Nonanóico	16,625	851
Não identificou	18,254	Match menor 700
Padrão Interno - Ácido Decanóico Deuterado	18,416	
Ácido Undecanóico	20,637	703
Padrão Interno - Hexadecano Deuterado	20,978	
8-Heptadeceno	23,027	846
Heptadecano	23,314	923
Ácido Hexadecanóico	29,185	868
Ácido Heptadecanóico	30,678	715
Ácido Linoleico	31,241	737
Ácido Linoleico	31,343	743
Ácido Linoleico	31,467	778
Ácido Linoleico	31,547	745
Ácido Linoleico	31,613	778
Ácido Oleico	31,726	875
Ácido Oleico	31,85	906
Ácido Oleico	31,905	916
Ácido Oleico	31,937	916
Ácido Oleico	31,984	909
Ácido Esteárico	32,131	780
Ácido Oleico	32,411	796
Ácido 4-Hidroxi- Octanodióico	33,106	782
Ácido 12-Oxo-Octanodecanóico	34,387	762
Ácido eicosanóico	34,551	669
Não Identificou	35,704	Match menor 700

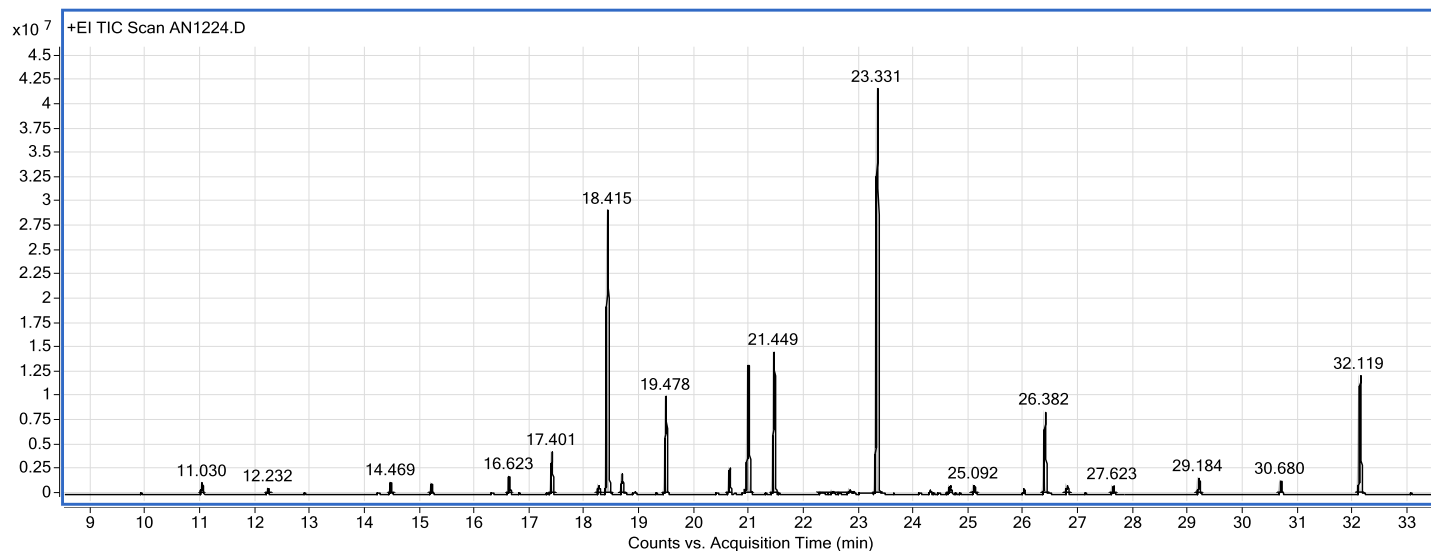


Figura VIII-5 Cromatograma do Experimento 5

Tabela VIII-5 Identificação dos compostos do Experimento 5

Composto	RT	Match
Ácido Heptanóico	12,232	726
Ácido Octanóico	14,469	908
Tridecano	15,21	912
Ácido Nonanóico	16,623	887
Tetradecano	17,401	921
Não identificou	18,253	Match menor 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,415	
Ácido Decanóico	18,68	900
Pentadecano	19,478	908
Ácido Undecanóico	20,637	710
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,978	
Hexadecano	21,449	928
Não identificou	22,829	Match menor 700
Heptadecano	23,331	934
7-Hexadecanona	24,651	
Octadecano	25,092	881
7-Heptadecanona	26,382	869
Nonadecano	26,787	876
Ácido Pentadecanóico	27,623	800
Ácido Hexadecanóico	29,184	879
Ácido Heptadecanóico	30,68	874
Ácido Esteárico	32,119	804

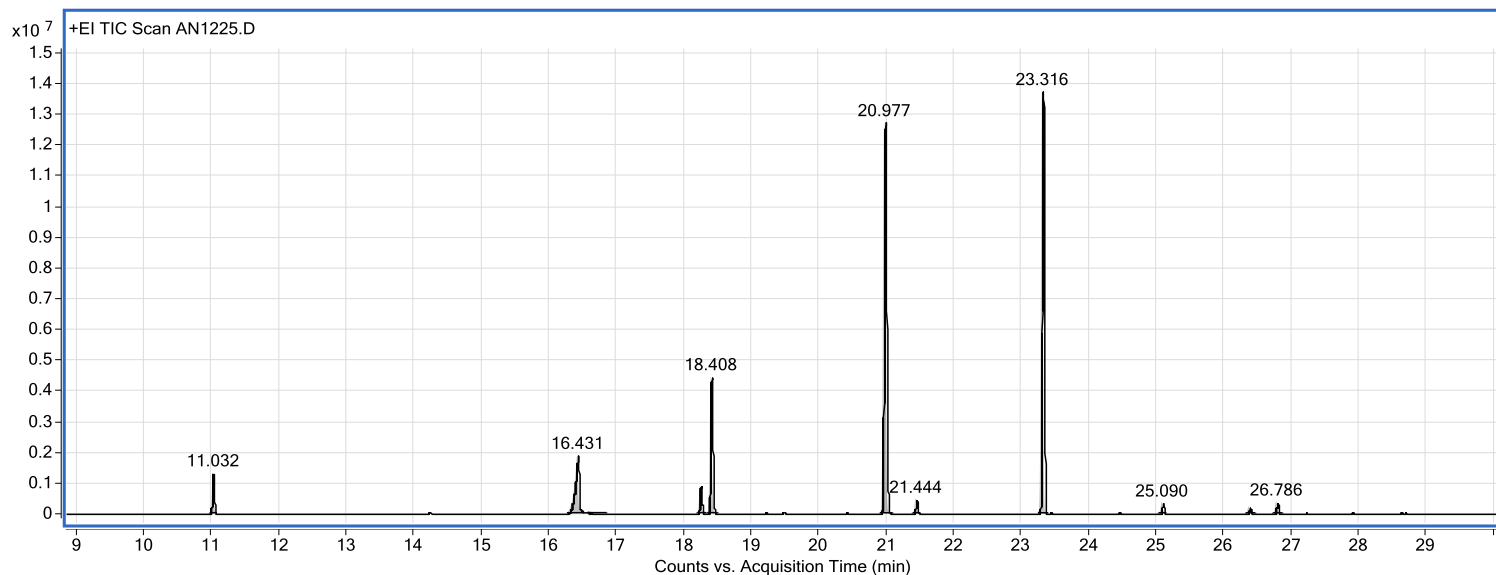


Figura VIII-6 Cromatograma do Experimento 6

Tabela VIII-6 Identificação dos compostos do Experimento 6

Composto	RT	Match
Não identificou	16,431	Match menor 700
Não identificou	16,619	Match menor 700
Não identificou	18,249	Match menor 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,408	
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,977	
Hexadecano	21,444	873
Heptadecano	23,316	923
Octadecano	25,09	856
7-Heptadecanona	26,378	807
Nonadecano	26,786	850

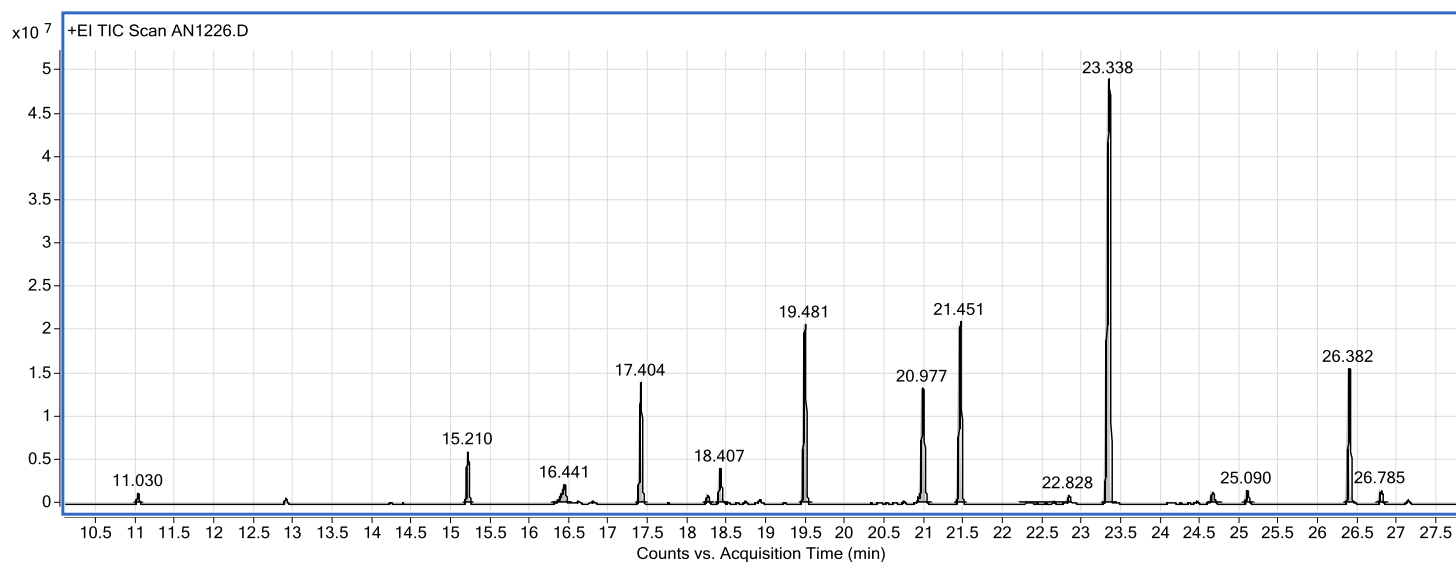


Figura VIII-7 Cromatograma do Experimento 7

Tabela VIII-7 Identificação dos compostos do Experimento 7

Composto	RT	Match
Tridecano	15,21	916
Não identificou	16,441	Match menor 700
Tetradecano	17,404	926
Não identificou	18,249	Match menor 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,407	
Pentadecano	19,481	924
Padrão Interno - Hexadecano Deuterado	20,977	
Hexadecano	21,451	914
7-Pentadecanona	22,828	732
Heptadecano	23,338	911
Hexadecanona	24,648	
Octadecano	25,09	911
7-Heptadecanona	26,382	887
Nonadecano	26,785	889

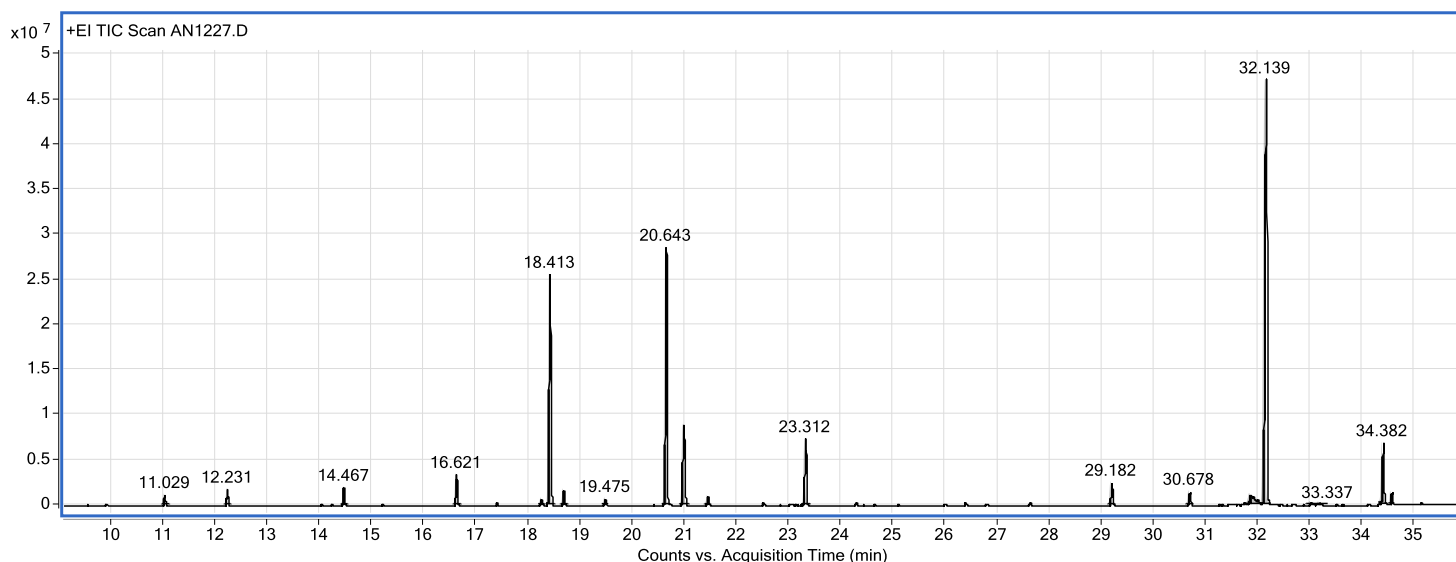


Figura VIII-8 Cromatograma do Experimento 8

Tabela VIII-8 Identificação dos compostos do Experimento 8

Composto	RT	Match
Ácido Heptanóico	12,231	749
Ácido Octanóico	14,467	902
Ácido Nonanóico	16,621	889
Não identificou	18,252	Match menor 700
Padrão Interno- Ácido Decanóico Deuterado	18,413	
Ácido Decanóico	18,678	907
Pentadecano	19,475	860
Ácido Undecanóico	20,643	708
Padrão Interno - Hexadecano Deuterado	20,977	
Hexadecano	21,442	884
Heptadecano	23,312	925
Ácido Hexadecanóico	29,182	886
Ácido Heptadecanóico	30,678	887
Ácido Oleico	31,843	907
Ácido Oleico	31,894	881
Ácido Estearico	32,139	749
Não identificou	33,337	Match menor 700
Ácido 12-Oxo Octanodecanóico	34,382	794
Ácido Eicosanóico	34,549	842

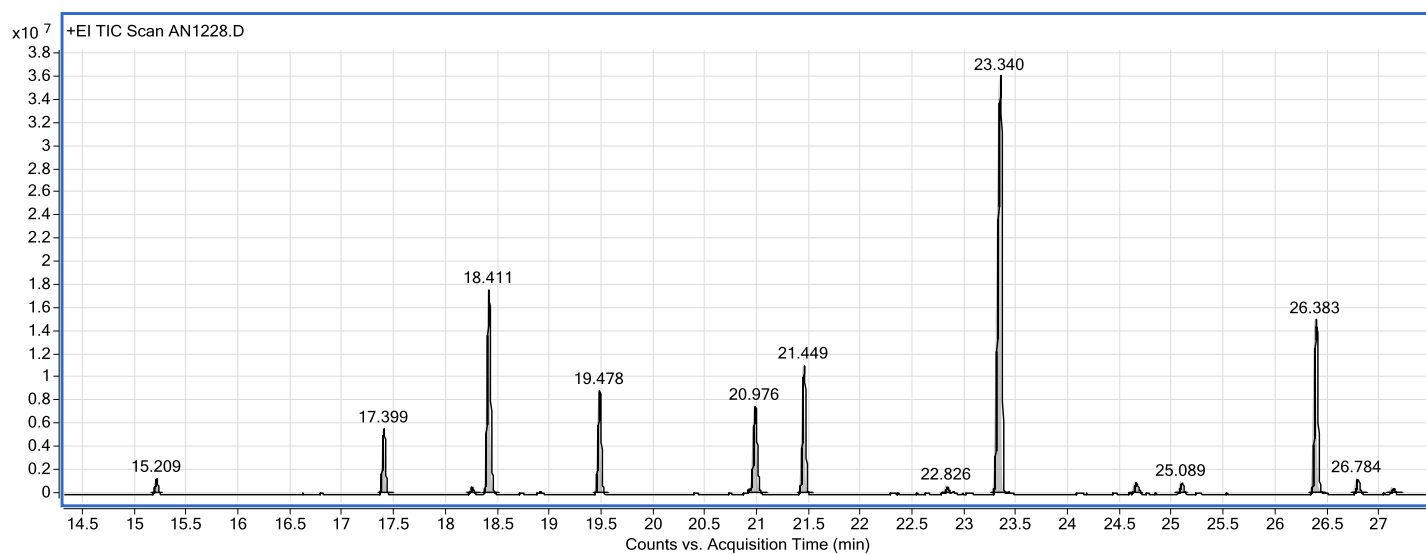


Figura VIII-9 Cromatograma do Experimento 9

Tabela VIII-9 Identificação dos compostos do Experimento 9

Composto	RT	Match
Tridecano	15,209	915
Tetradecano	17,399	927
Não identificou	18,25	Match menor 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,411	
Pentadecano	19,478	923
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,976	
Hexadecano	21,449	921
7-Pentadecanona	22,826	860
Heptadecano	23,34	920
Hexadecanona	24,647	
Octadecano	25,089	887
7-Heptadecanona	26,383	874
Nonadecano	26,784	894
Não Identificou	27,125	Match menor 700

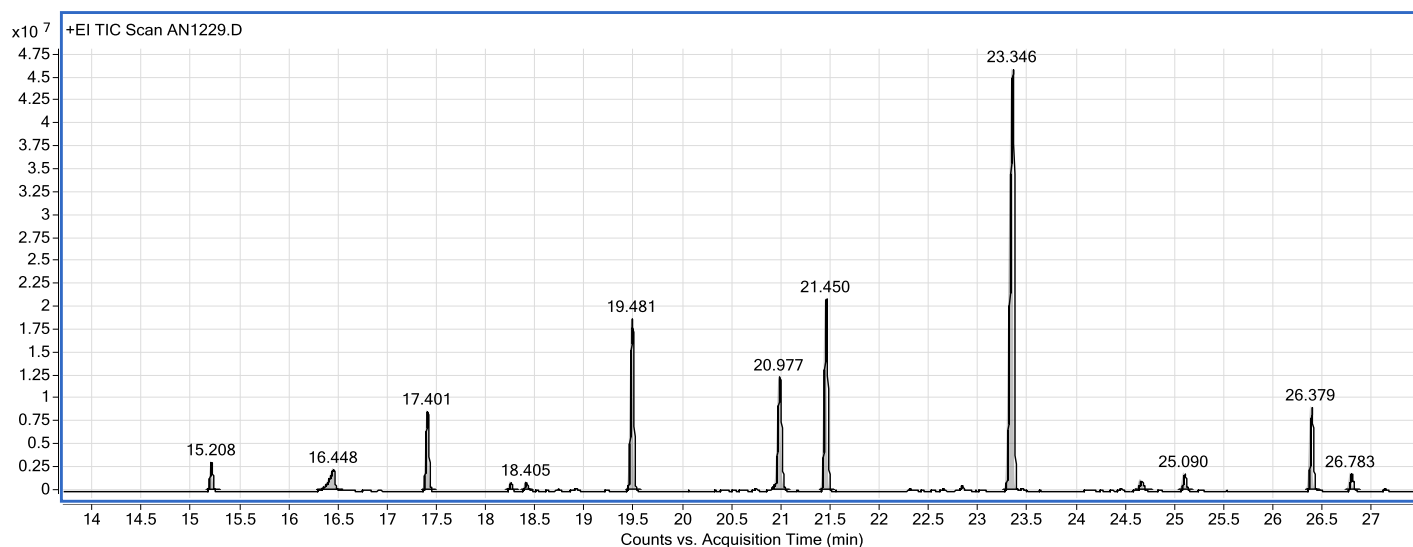


Figura VIII-10 Cromatograma do Experimento 10

Tabela VIII-10 Identificação dos compostos do Experimento 10

Composto	RT	Match
Tridecano	15,208	892
Não identificou	16,448	Match inferior 700
Tetradecano	17,401	930
Não identificou	18,248	Match inferior 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,405	
Pentadecano	19,481	929
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,977	
Hexadecano	21,45	927
Heptadecano	23,346	906
Hexadecanona	24,649	
Octadecano	25,09	896
7-Heptadecanona	26,379	880
Nonadecano	26,783	892

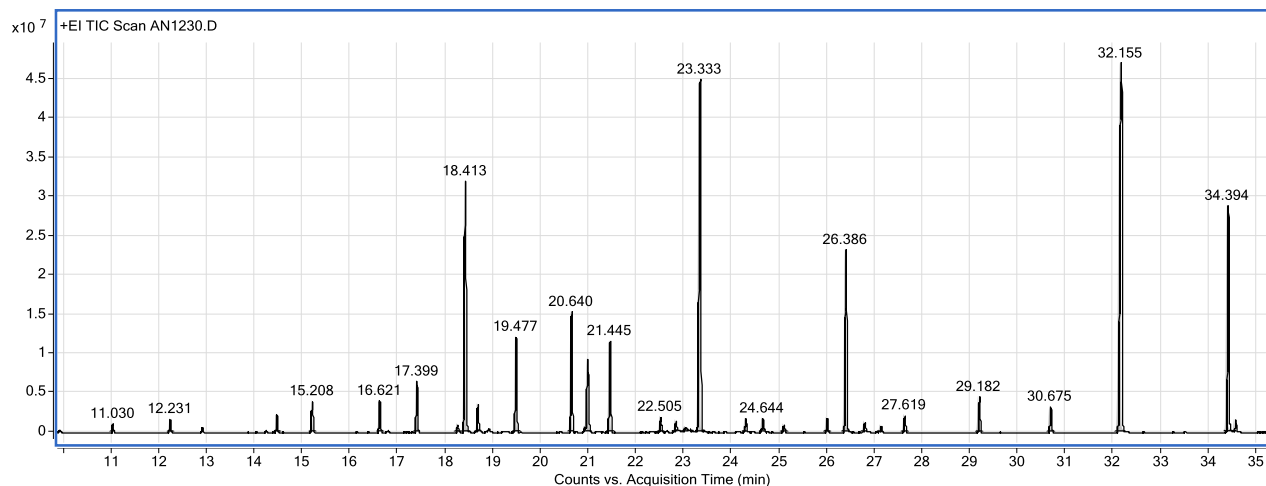


Figura VIII-11 Cromatograma do Experimento 11

Tabela VIII-11 Identificação dos compostos do Experimento 11

Composto	RT	Match
Ácido Heptanóico	12,231	747
Ácido Octanóico	14,466	902
Tridecano	15,208	905
Ácido Nonanóico	16,621	884
Tetradecano	17,399	934
Não identificou	18,252	Match inferior 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,413	
Ácido Decanóico	18,677	905
Pentadecano	19,477	922
Ácido Undecanóico	20,64	715
Padrão Interno - Hexadecano Deuterado	20,978	
Hexadecano	21,445	920
Ácido Dodecanóico	22,505	901
7-Pentadecanona	22,828	846
8-Heptadeceno	23,028	868
Heptadecano	23,333	912
Ácido Tridecanóico	24,286	813
Hexadecanona	24,644	
Octadecano	25,088	889
Ácido Tetradecanóico	25,992	880
7-Heptadecanona	26,386	877
Nonadecano	26,782	895
Não identificou	27,127	Falta de confiabilidade
Ácido Pentadecanóico	27,619	826
Ácido Hexadecanóico	29,182	893
Ácido Heptadecanóico	30,675	878
Ácido Esteárico	32,155	745
Ácido 12-Oxo_octanodecanóico	34,394	731
Ácido Eicosanóico	34,549	780

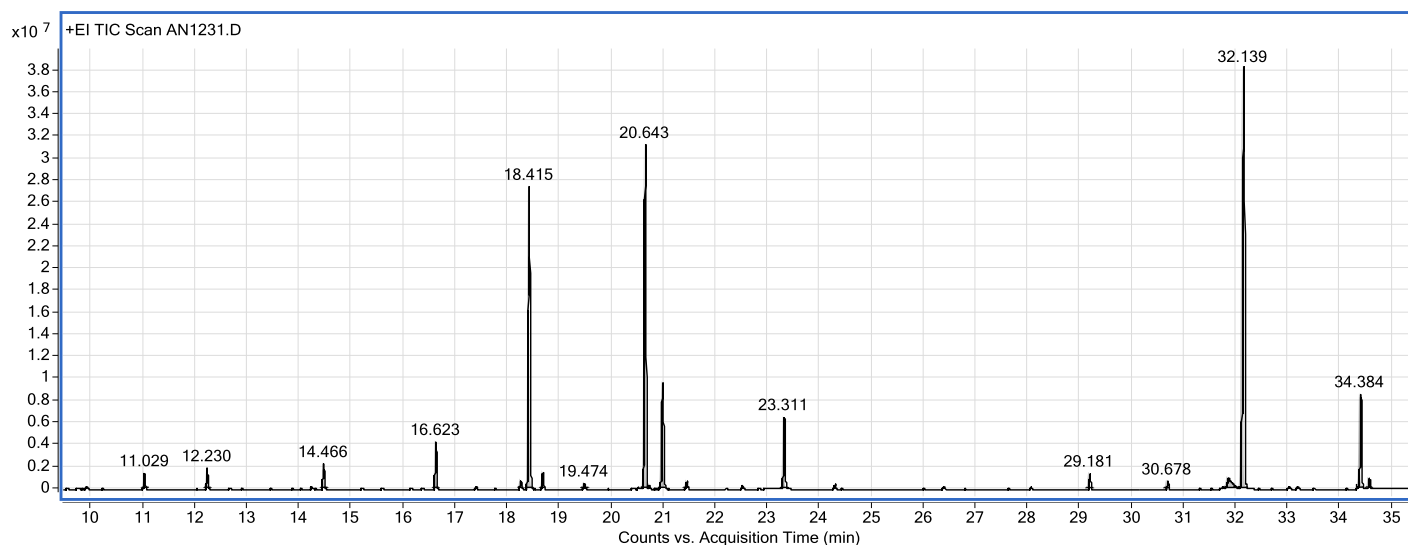


Figura VIII-12 Cromatograma do Experimento 12

Tabela VIII-12 Identificação dos compostos do Experimento 12

Composto	RT	Match
Ácido Heptanóico	12,23	759
Ácido Octanóico	14,466	906
Ácido Nonanóico	16,623	891
Nao Encontrado	18,252	Match inferior 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,415	
Ácido Decanóico	18,677	894
Pentadecano	19,474	860
Ácido Undecanóico	20,643	708
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,977	
Hexadecano	21,442	873
Heptadecano	23,311	930
Ácido Hexadecanóico	29,181	881
Ácido Heptadecanóico	30,678	865
Ácido Oleico	31,842	896
Ácido Esteárico	32,139	780
Ácido 12-Oxo-Octanodecanóico	34,384	786
Ácido Eicosanóico	34,55	744

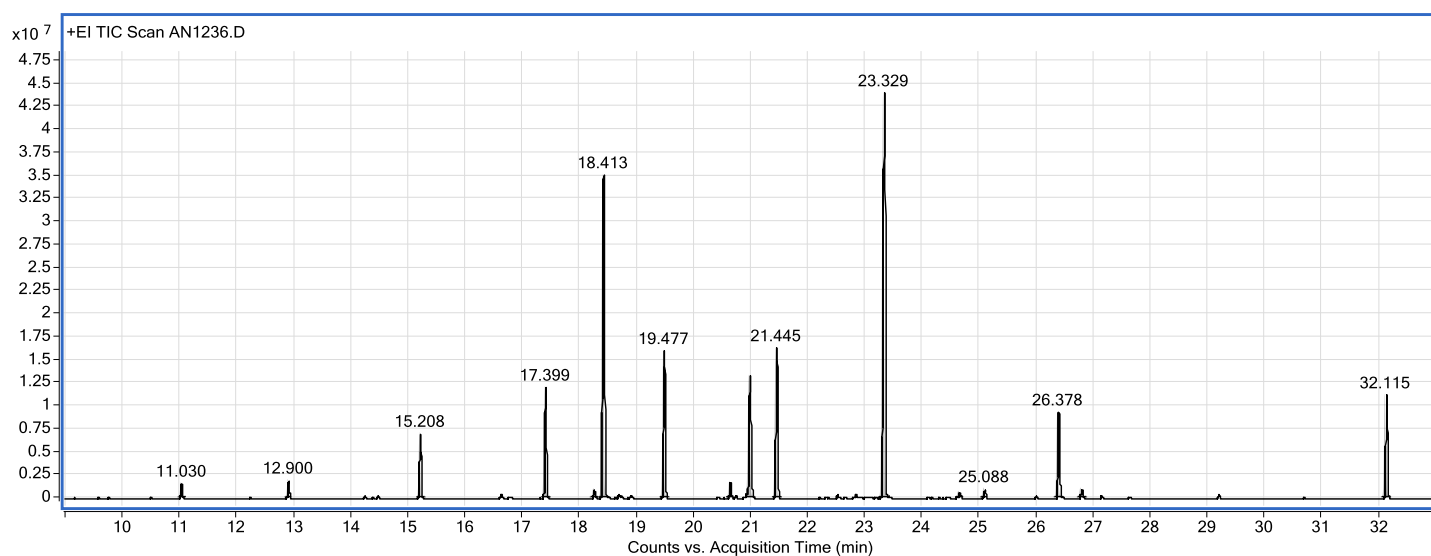


Figura VIII-13 Cromatograma do Experimento 14

Tabela VIII-13 Identificação dos compostos do Experimento 14

Composto	RT	Match
Dodecano	12,9	919
Tridecano	15,208	911
Tetradecano	17,399	921
Não identificou	18,252	514
Padrão Interno - Ácido Decanóico Deuterado	18,413	
Pentadecano	19,477	924
Ácido Undecanóico	20,633	693
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,974	
Hexadecano	21,445	916
Heptadecano	23,329	926
Hexadecanona	24,645	739
Octadecano	25,088	889
7-Heptadecanona	26,378	866
Nonadecano	26,782	870
Ácido Esteárico	32,115	799

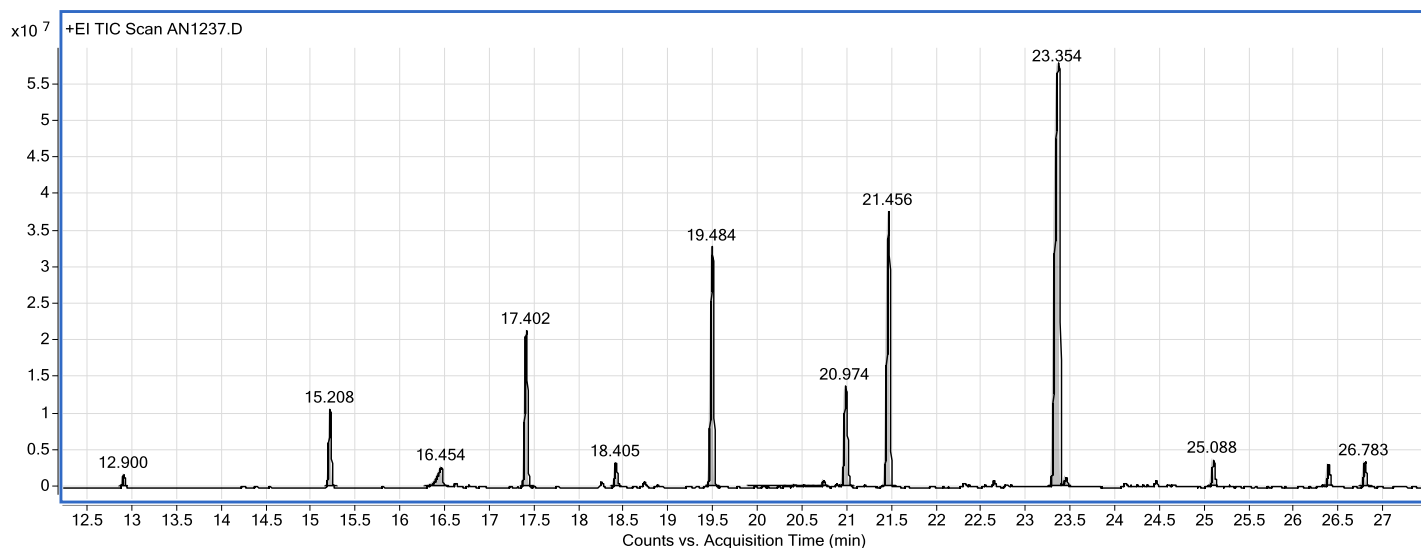


Figura VIII-14 Cromatograma do Experimento 15

Tabela VIII-14 Identificação dos compostos do Experimento 15

Composto	RT	Match
Dodecano	12,9	900
Tridecano	15,208	920
Não Identificou	16,454	546
Tetradecano	17,402	920
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,405	
Pentadecano	19,484	912
2,6,10 - trimetil pentadecano	20,73	746
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,974	
Hexadecano	21,456	919
Heptadecano	23,354	901
2, 6, 10, 14 Tetrametil Heptadecano	23,44	840
Octadecano	25,088	895
7-Heptadecanona	26,377	877
Nonadecano	26,783	889

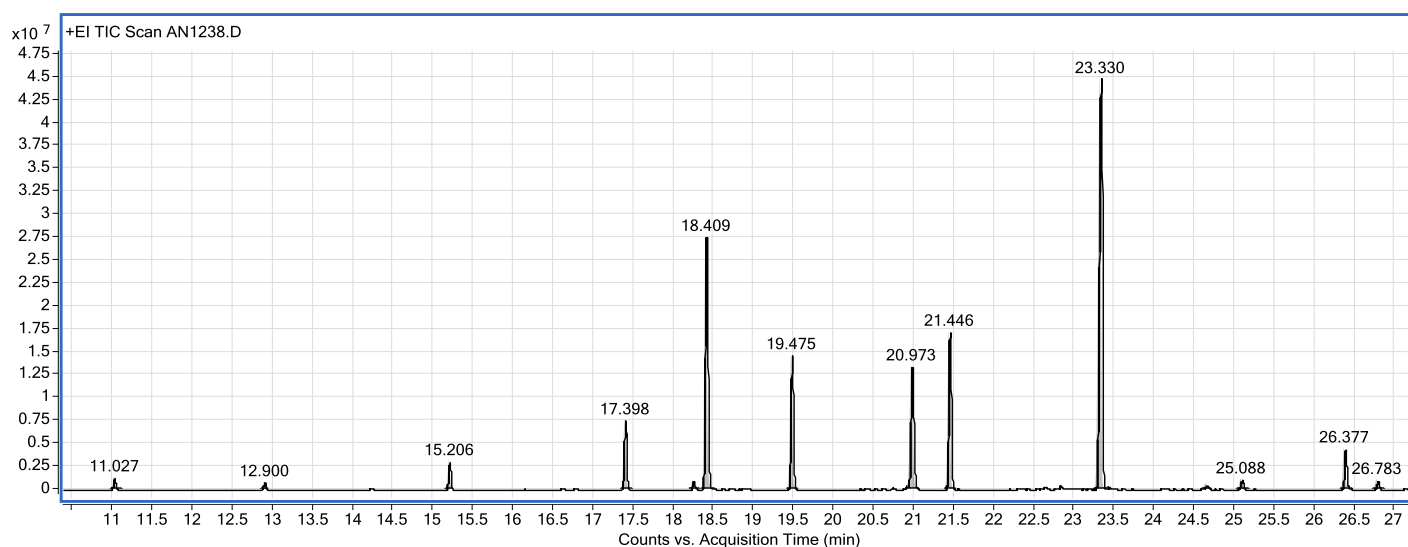


Figura VIII-15 Cromatograma do Experimento 16

Tabela VIII-15 Identificação dos compostos do Experimento 1

Composto	RT	Match
Derivatizante	11,027	780
Dodecano	12,9	875
Tridecano	15,206	915
Tetradecano	17,398	931
Não identificou	18,25	504
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,409	
Pentadecano	19,475	926
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,973	
Hexadecano	21,446	904
Heptadecano	23,33	932
Hexadecanona	24,649	
Octadecano	25,088	883
7-Heptadecanona	26,377	874
Nonadecano	26,783	878

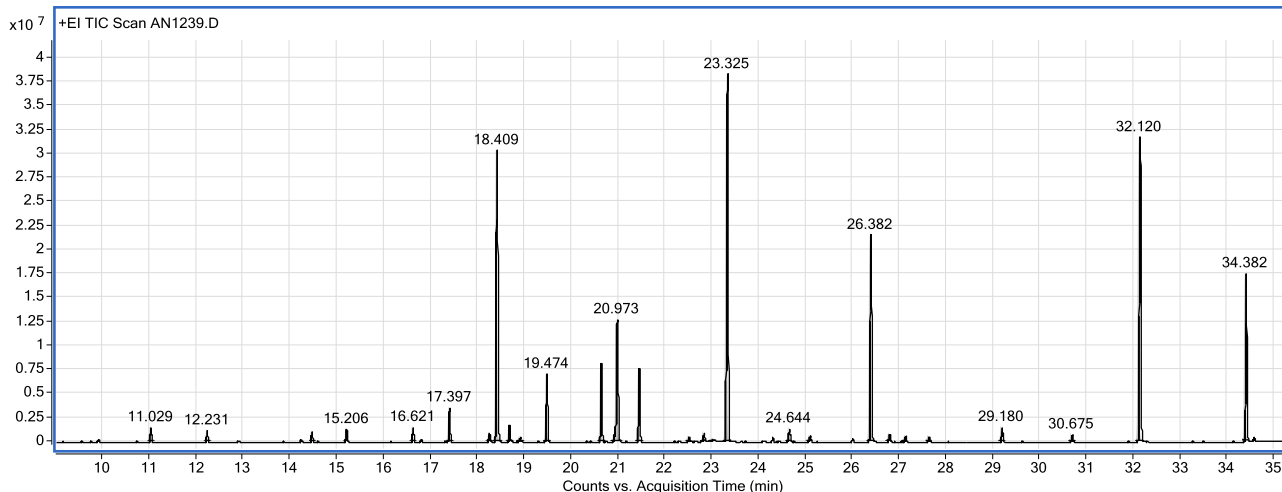


Figura VIII-16 Cromatograma do Experimento 17

Tabela VIII-16 Identificação dos compostos do Experimento 17

Composto	RT	Match
Derivatizante	11,029	
Ácido Heptanóico	12,231	745
Ácido Octanóico	14,466	906
Tridecano	15,206	888
Ácido Nonanóico	16,621	863
Tetradecano	17,397	919
Não Identificou	18,25	525
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,409	
Ácido Decanóico	18,677	895
7-Tridecanona	18,905	828
Pentadecano	19,474	925
Ácido Undecanóico	20,633	704
7-Tetradecanona	20,915	
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,973	
Hexadecano	21,444	912
Ácido Dodecanóico	22,505	853
7-Pentadecanona	22,825	819
8-Heptadeceno	23,022	798
Heptadecano	23,325	942
Hexadecanona	24,644	
Octadecano	25,087	881
7-Heptadecanona	26,382	875
Nonadecano	26,782	872
Não Identificou	27,124	Match inferior 700
Ácido Pentadecanóico	27,621	761
Ácido Hexadecanóico	29,18	889
Ácido Heptadecanóico	30,675	847
Ácido Estearico	32,12	781
Ácido 12-Oxo-Octanodecanóico	34,382	795

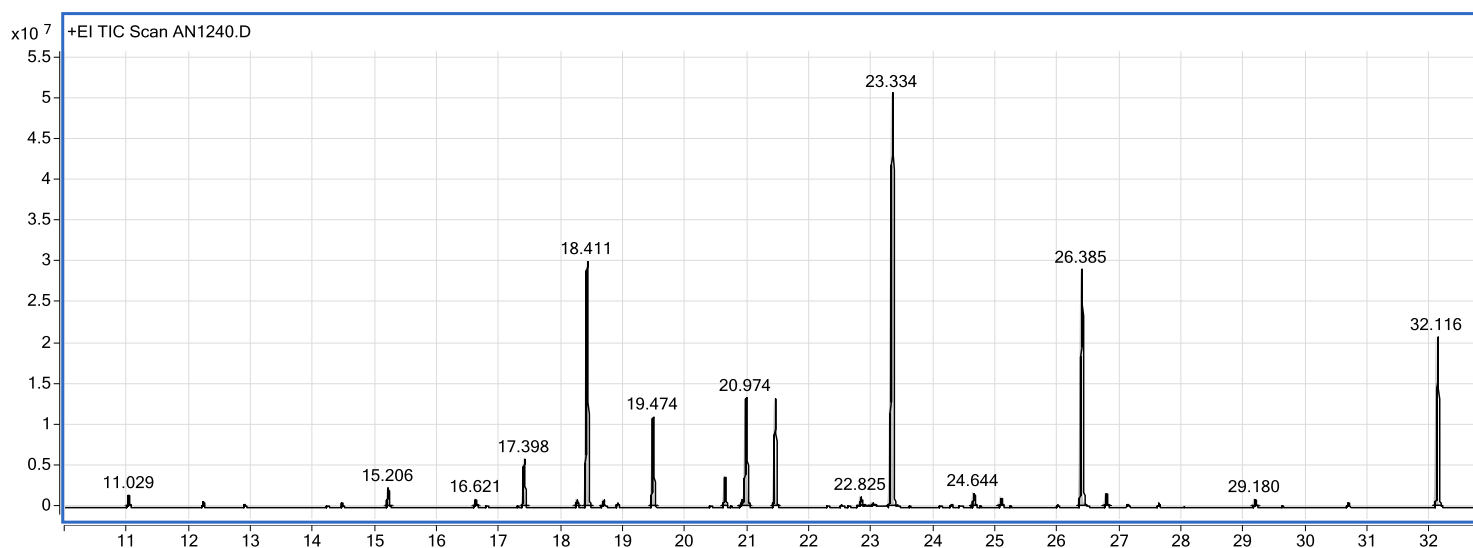


Figura VIII-17 Cromatograma do Experimento 18

Tabela VIII-17 Identificação dos compostos do Experimento 18

Composto	RT	Match
Tridecano	15,206	904
Ácido Nonanóico	16,621	832
Tetradecano	17,398	928
Não Identificou	18,249	524
Padrão Interno – ácido decanóico deuterado	18,411	
Ácido Decanóico	18,677	871
Pentadecano	19,474	915
Ácido Undecanóico	20,635	706
7-Tetradecanona	20,915	
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,974	
Hexadecano	21,444	911
7-Pentadecanona	22,825	860
8-Heptadeceno	23,023	840
Heptadecano	23,334	919
7-Hexadecanona	24,644	
Octadecano	25,087	875
7-Heptadecanona	26,385	874
Nonadecano	26,782	888
Ácido Hexadecanóico	29,18	873
Ácido Esteárico	32,116	791

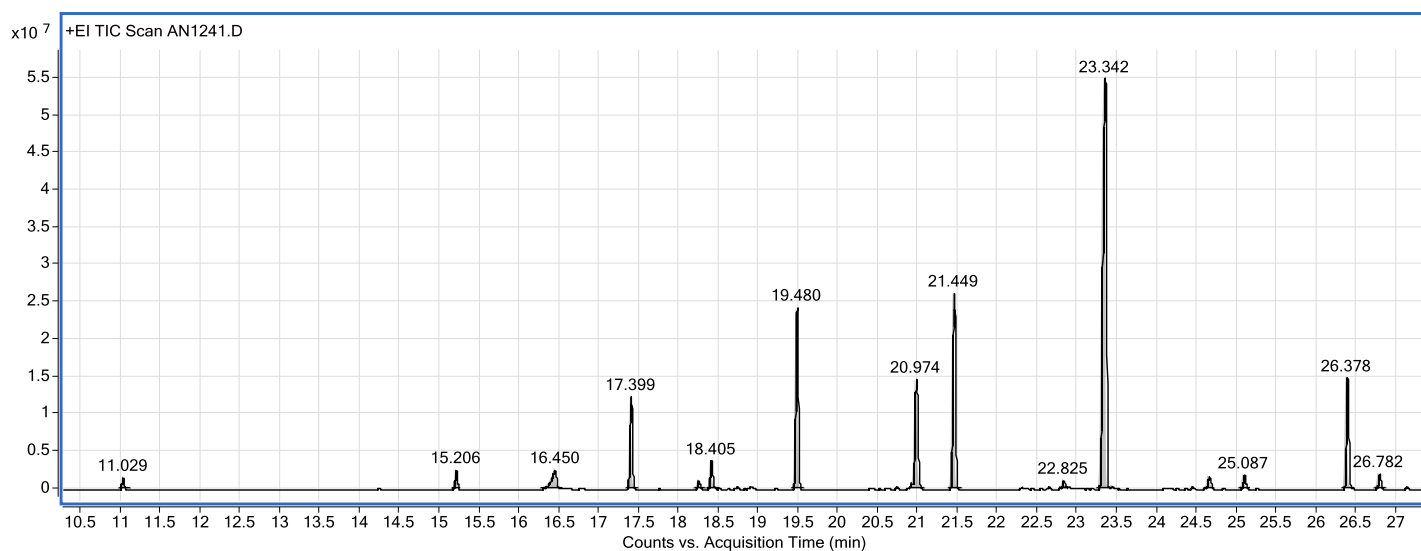


Figura VIII-18 Cromatograma do Experimento 19

Tabela VIII-18 Identificação dos compostos do Experimento 19

Composto	RT	Match
Tridecano	15,206	907
Não identificou	16,45	535
Tetradecano	17,399	923
Não Identificou	18,246	520
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,405	
Pentadecano	19,48	912
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,974	
Hexadecano	21,449	912
7-Pentadecanona	22,825	841
Heptadecano	23,342	900
Hexadecanona	24,647	
Octadecano	25,087	904
7-Heptadecanona	26,378	878
Nonadecano	26,782	893

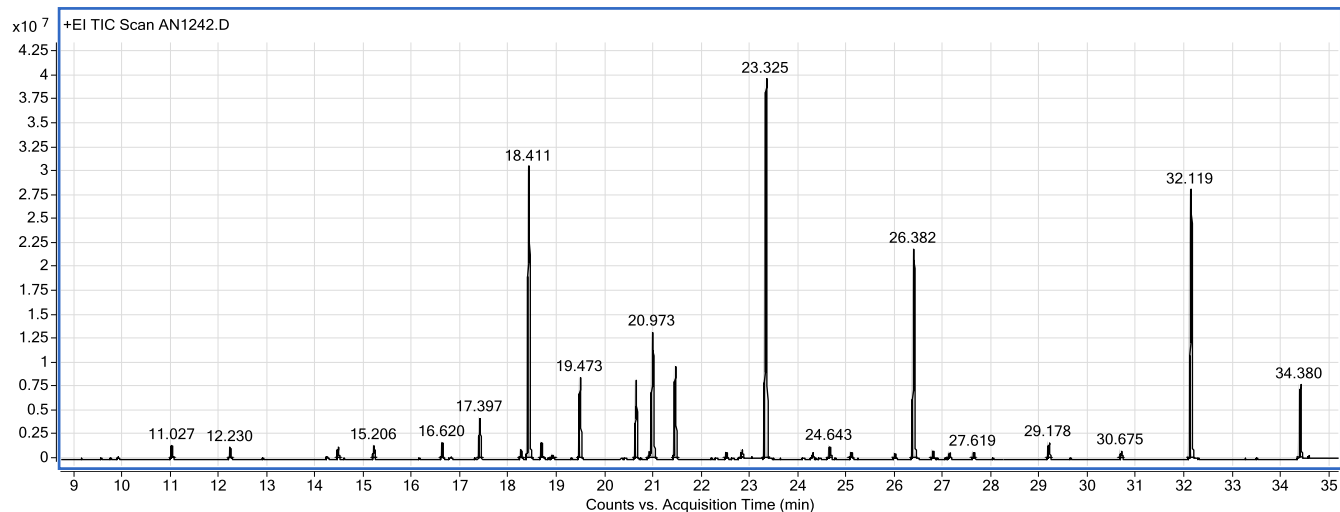


Figura VIII-19 Cromatograma do Experimento 20

Tabela VIII-19 Identificação dos compostos do Experimento 20

Composto	RT	Match
Ácido Heptanóico	12,23	727
Ácido Octanóico	14,466	903
Tridecano	15,206	911
Ácido Nonanóico	16,62	869
Tetradecano	17,397	907
Não identificou	18,249	527
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,41	
Ácido Decanóico	18,676	900
7-Tridecanona	18,903	790
Pentadecano	19,473	922
Ácido Undecanóico	20,633	702
7--Tetradecanona	20,915	
Padrão Interno Hexadecano Deuterado	20,973	
Hexadecano	21,442	909
Ácido Dodecanóico	22,505	864
7-Pentadecanona	22,825	835
Heptadecano	23,325	936
Hexadecanona	24,643	
Octadecano	25,088	874
Ácido Tetradecanóico	25,992	861
7-Heptadecanona	26,382	880
Nonadecano	26,78	854
Não identificou	27,124	689
Ácido Pentadecanóico	27,619	785
Ácido Hexadecanóico	29,178	871
Ácido Heptadecanóico	30,675	843
Ácido Esteárico	32,119	791
Ácido 2-Oxi-Octanodecanóico	34,38	805

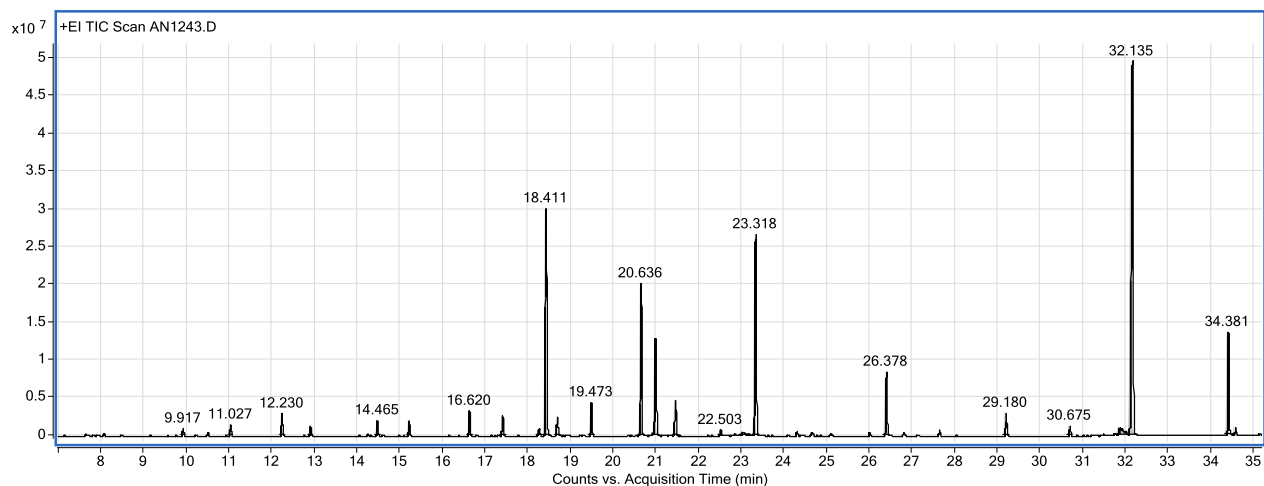


Figura VIII-20 Cromatograma do Experimento 21

Tabela VIII-20 Identificação dos compostos do Experimento 21

Composto	RT	Match
Ácido Hexanóico	9,917	894
Derivatizante	11,027	
Ácido Heptanóico	12,23	758
Dodecano	12,9	890
Ácido Octanóico	14,465	907
Tridecano	15,205	912
Ácido Nonanóico	16,62	867
Tetradecano	17,397	909
Não identificou	18,249	
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,411	
Ácido Decanóico	18,676	899
Pentadecano	19,473	910
Ácido Undecanóico	20,636	711
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,973	
Hexadecano	21,441	894
Ácido Dodecanóico	22,503	873
8-Heptadeceno	23,026	836
Heptadecano	23,318	926
7-Heptadecanona	26,378	864
Ácido Hexadecanóico	29,18	887
Ácido Heptadecanóico	30,675	873
Ácido Oleico	31,837	885
Ácido Oleico	31,893	879
Ácido Estearico	32,135	739
Ácido 12-Oxi-Octanodecanóico	34,381	799
Ácido Eicosanóico	34,547	727

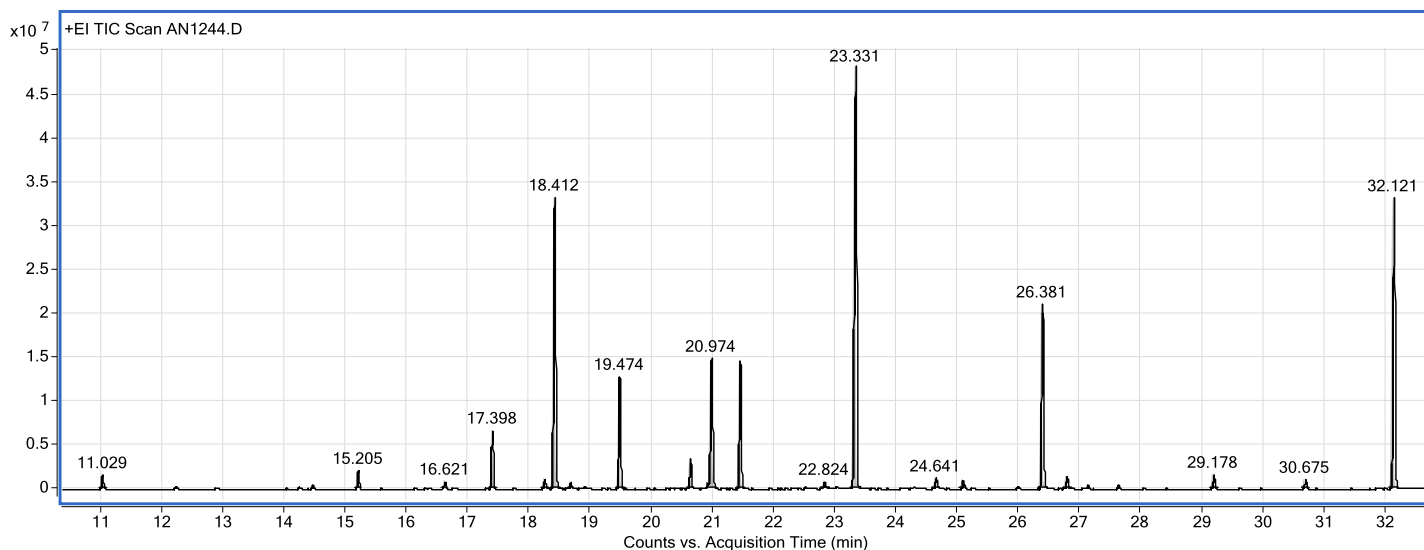


Figura VIII-21 Cromatograma do Experimento 22

Tabela VIII-21 Identificação dos compostos do Experimento 22

Composto	RT	Match
Tridecano	15,205	927
Ácido Nonanóico	16,621	822
Tetradecano	17,398	927
Não Identificou	18,25	522
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,412	
Ácido Decanóico	18,677	876
Pentadecano	19,474	908
Ácido Undecanóico	20,632	714
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,974	
Hexadecano	21,444	921
7-Pentadecanona	22,824	821
Heptadecano	23,331	924
Hexadecanona	24,641	
Octadecano	25,085	891
7-Heptadecanona	26,381	873
Nonadecano	26,78	879
Ácido Hexadecanóico	29,178	880
Ácido Heptadecanóico	30,675	872
Ácido Esteárico	32,121	790

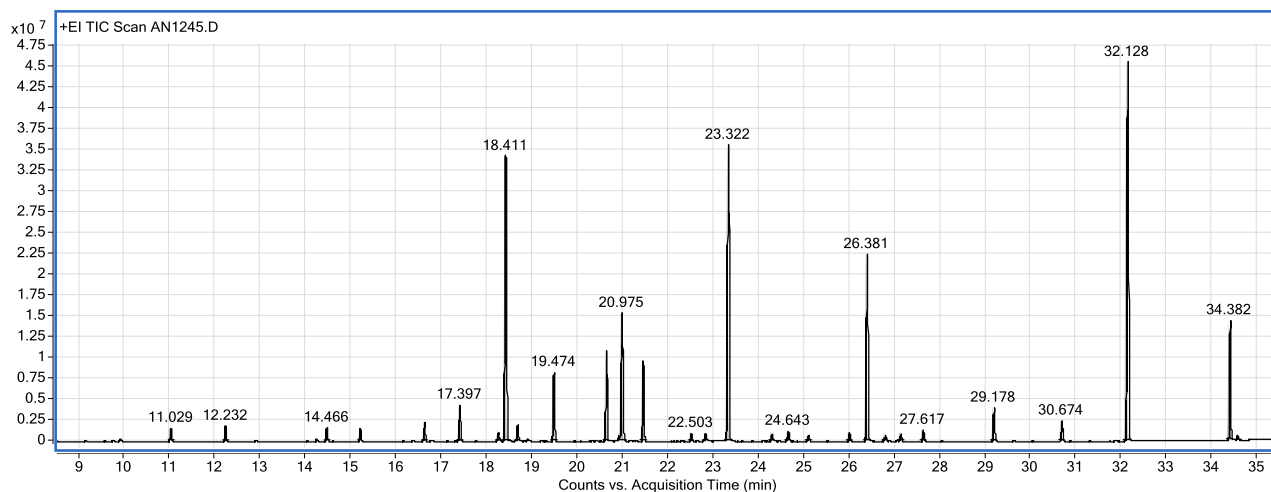


Figura VIII-22 Cromatograma do Experimento 23

Tabela VIII-22 Identificação dos compostos do Experimento 23

Composto	RT	Match
Ácido Heptanóico	12,232	742
Ácido Octanóico	14,466	902
Tridecano	15,205	909
Ácido Nonanóico	16,62	881
Tetradecano	17,397	920
Não Identificou	18,249	Match menor 700
Padrão Interno - Ácido Decanóico Deuterado	18,41	
Ácido Decanóico	18,676	893
Pentadecano	19,474	926
Ácido Undecanóico	20,633	710
Padrão Interno - Hexadecano Deuterado	20,975	
Hexadecano	21,442	924
Ácido Dodecanóico	22,503	876
7-Pentadecanona	22,822	844
Heptadecano	23,322	927
Ácido Tridecanóico	24,286	826
Hexadecanona	24,643	
Octadecano	25,087	880
Ácido Tetradecanóico	25,99	887
7-Heptadecanona	26,381	881
Nonadecano	26,779	862
Não identificou	27,122	Falta de confiabilidade
Ácido Pentadecanóico	27,617	805
Ácido Hexadecanóico	29,178	896
Ácido Heptadecanóico	30,674	885
Ácido Esteárico	32,128	761
Ácido 12-Oxo-Octanodecanóico	34,382	789

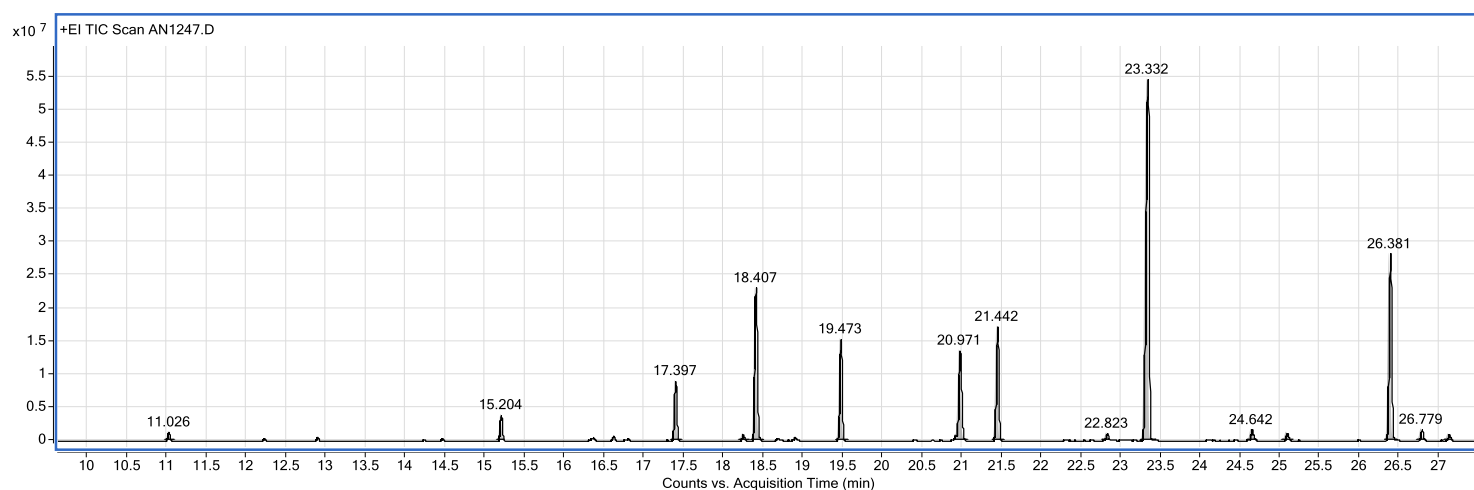


Figura VIII-23 Cromatograma do Experimento 25

Tabela VIII-23 Identificação dos compostos do Experimento 25

Composto	RT	Match
Tridecano	15,204	914
Tetradecano	17,397	926
Não identificou	18,246	Match menor 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,407	
Pentadecano	19,473	905
Padrão Interno – Hexadecano Deuterado	20,971	
Hexadecano	21,442	920
7-Pentadecanona	22,823	860
Heptadecano	23,332	896
Hexadecanona	24,642	
Octadecano	25,085	889
7-Heptadecanona	26,381	885
Nonadecano	26,779	889
Não identificou	27,12	Falta de confiabilidade

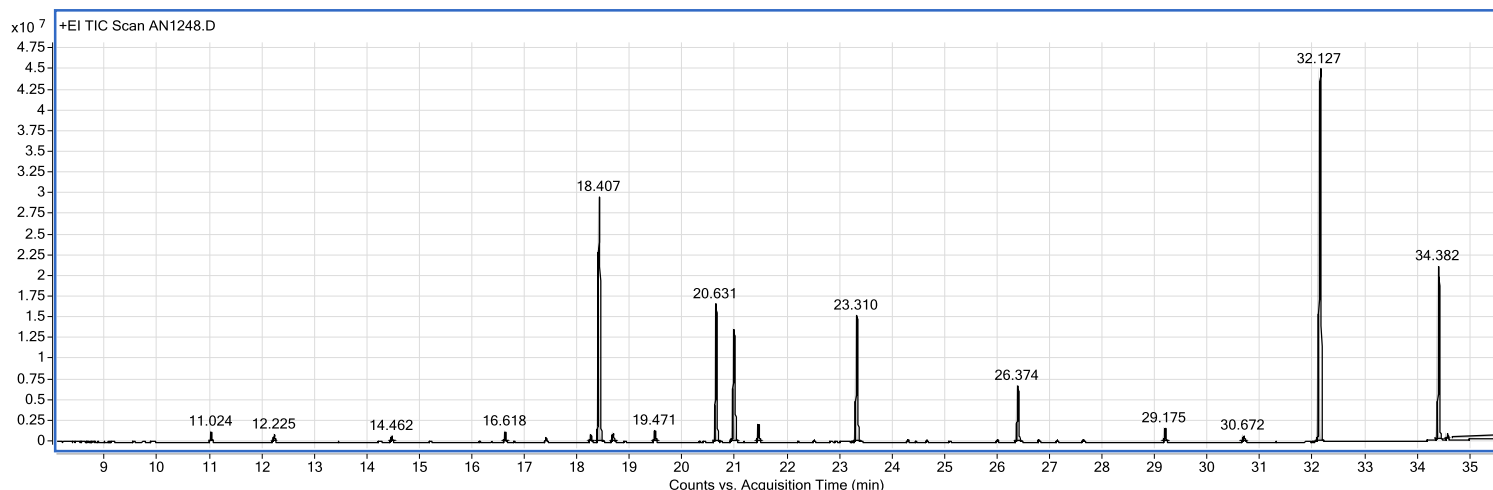


Figura VIII-24 Cromatograma do Experimento 26

Tabela VIII-24 Identificação dos compostos do Experimento 26

Composto	RT	Match
Ácido Heptanóico	12,225	695
Ácido Octanóico	14,462	858
Ácido Nonanóico	16,618	870
Não Identificou	18,246	Match menor 700
Padrão Interno – Ácido Decanóico Deuterado	18,407	
Ácido Decanóico	18,673	873
Pentadecano	19,471	891
Ácido Undecanóico	20,631	716
Padrão Interno - Hexadecano Deuterado	20,972	
Hexadecano	21,438	906
Heptadecano	23,31	917
7-Heptadecanona	26,374	874
Ácido Hexadecanóico	29,175	881
Ácido Heptadecanóico	30,672	847
Ácido Esteárico	32,127	764
Ácido 12-Oxo-Octanodecanóico	34,382	757
Não Identificou	34,545	601

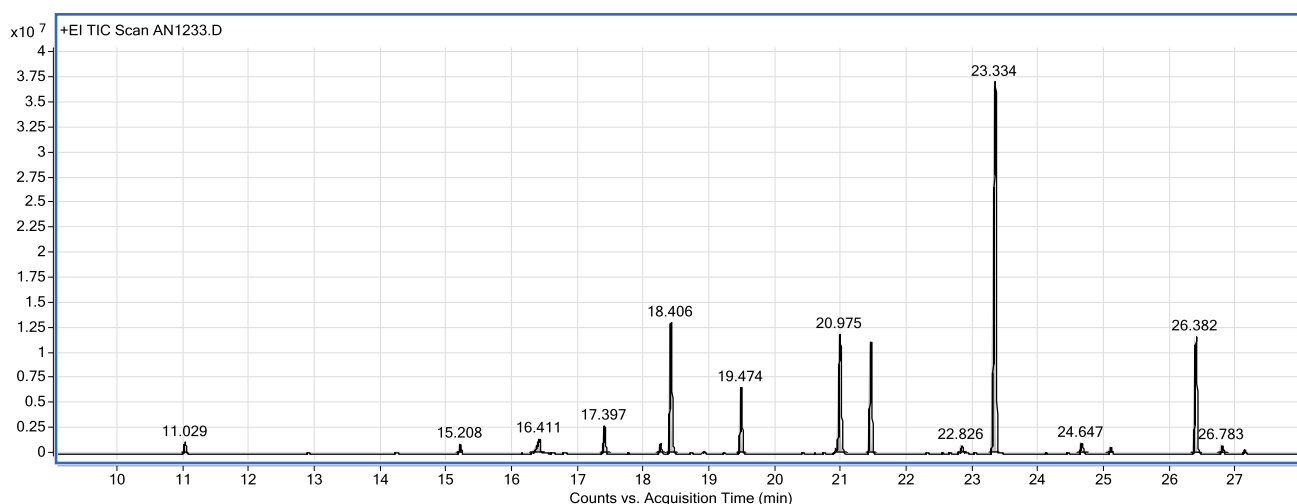


Figura VIII-25 Cromatograma do Experimento 27

Tabela VIII-25 Identificação dos compostos do Experimento 27

Peak	Composto	RT	Match
1		11.029	
2	Tridecano	15.208	911
3	Não identificou	16.411	Match inferior 700
4	Tetradecano	17.397	924
5	Não Identificou	18.249	Match inferior 700
6	Padrão Interno - Acido Decanóico Deuterado	18.406	
7	Pentadecano	19.474	930
8	Padrão Interno - Hexadecano Deuterado	20.975	
9	Hexadecano	21.445	927
10	7-Pentadecanona	22.826	856
11	Heptadecano	23.334	929
12	Hexadecanona	24.647	
13	Octadecano	25.088	898
14	7-Heptadecanona	26.382	874
15	Nonadecano	26.783	877